

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

ÉTUDE DE DÉFAUTS PONCTUELS
DANS QUELQUES HALOGÉNURES ALCALINS
PAR RÉSONANCE
PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

par

Francis Porret

physicien diplômé de l'Université de Neuchâtel

Genève
Edition Médecine & Hygiène
1968

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

ÉTUDE DE DÉFAUTS PONCTUELS
DANS QUELQUES HALOGÉNURES ALCALINS
PAR RÉSONANCE
PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

par

Francis Porret

physicien diplômé de l'Université de Neuchâtel

Genève
Edition Médecine & Hygiène
1968

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport de Messieurs les professeurs

J. ROSSEL, C. JACCARD & J. BONANOMI

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 19 mars 1968

Le Doyen :

J. ROSSEL



TABLE DES MATIERES

Chapitre 1.	<u>Introduction</u>	p. 5
Chapitre 2.	<u>Résonance paramagnétique électronique</u>	
2.1	Rappel de la méthode	9
2.2	Sensibilité limite	10
2.3	Appareillage	13
2.3.1	Spectromètre	
2.3.2	Cavités de mesure	
2.3.3	Echantillons, préparation des monocristaux	20
Chapitre 3.	<u>Etude de la résonance du ion Mn^{2+}</u>	
3.1	Structure du ion Mn^{2+}	23
3.2	Spectres mesurés	24
3.2.1	KI (Mn^{2+}) poudre	
3.2.2	Al_2O_3 (Mn^{2+})	
3.2.3	NaCl (Mn^{2+})	25
3.2.4	KI (Mn^{2+})	
Chapitre 4.	<u>Etude de la résonance du ion Eu^{2+}</u>	
4.1	Structure du ion Eu^{2+}	29
4.2	Spectres de KI (Eu^{2+}) et modèle pour l'environnement	30
4.3	Etude théorique de l'hamiltonien de spin	
4.3.1	Théorie des groupes	33
4.3.2	Expression de l'hamiltonien de spin	35
4.3.3	Champ cristallin et opérateurs de Stevens	36
4.3.4	Diagonalisation de l'hamiltonien et niveaux d'énergie	40
4.4	Identification des spectres de KI (Eu^{2+}) et discussion	44
4.5	Spectre de CsI (Eu^{2+})	51

Chapitre 5. Migrations détectées par R.P.E.

5.1	Migration des associations	
5.1.1	Spectres de NaCl (Mn^{2+}) et de KI (Eu^{2+})	53
5.1.2	Conductibilité ionique et résonance paramagnétique	56
5.1.3	Structure hyperfine et luminescence	57
5.2	KI (Eu^{2+}) irradié X à la température de N_2 liquide	58

Chapitre 6. Etude des V_K

6.1	Introduction	62
6.2	Résultats expérimentaux	
6.2.1	Spectres de Cl_2^- dans KCl (Tl^+) et I_2^- dans KI (Tl^+)	64
6.2.2	Spectre de I_2^- dans RbI (Tl^+)	68
6.2.3	Essais relatifs à CsI (Tl^+) et remarques sur la stabilité des V_K dans ce cristal	70
	<u>Conclusions</u>	73

	<u>Références bibliographiques</u>	78
--	------------------------------------	----

Chapitre 1. Introduction

Le but de ce travail est d'obtenir des précisions aussi étendues que possible sur les centres luminescents étudiés dans KI et dans CsI au moyen de la résonance paramagnétique électronique.

Le groupe de luminescence de l'institut avait depuis longtemps mis en évidence le fait que la composante "chaude" à $4300 \text{ \AA}$ de la luminescence du CsI dépend de la concentration des impuretés divalentes Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} (1). L'intensité de la lumière émise croît avec une augmentation de la concentration en ions divalents, mais la nature des ions influence très peu la longueur d'onde de la lumière émise. On peut donc supposer que les lacunes cationiques qui s'introduisent avec les ions divalents comme compensateurs de charge jouent un rôle prépondérant, soit isolées, soit ce qui est plus vraisemblable associées aux ions divalents eux-mêmes.

Ces constatations ont été le point de départ de la première partie de notre travail. En effet, la concentration trop faible des centres paramagnétiques luminescents dans l'état excité rendant toute mesure de R.P.E. sous irradiation permanente impossible, nous avons dès lors cherché des approches indirectes. Nous avons introduit des impuretés divalentes paramagnétiques à l'état fondamental Mn^{2+} puis Eu^{2+} qui étaient sensées produire les mêmes effets que Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} en luminescence et qui permettaient de sonder leur environnement au moyen des méthodes de R.P.E.

Des monocristaux dotés en différentes impuretés ont été préparés par diffusion, par nivellement par zone ou par la méthode de Bridgman et ensuite mesurés en résonance paramagnétique. Les cas présentés sont ceux de KI (Mn^{2+}), KI (Eu^{2+}) et CsI(Eu^{2+}).

Suivant l'environnement ou la répartition des ions divalents paramagnétiques, les spectres de résonance présentent des aspects fort différents ; nous en avons étudié quelques-uns.

Un ion Mn^{2+} placé dans un champ cubique présente 6 raies de structure hyperfine : exemple de KI (Mn^{2+}) en poudre préparée à partir de la solution (2). Dans NaCl (Mn^{2+}), un champ de symétrie non-cubique dû à l'association d'un ion Mn^{2+} avec une lacune cationique provoque le découplément des cinq groupes de 6 raies chacun (3). Ce découplément est encore plus marqué dans Al_2O_3 (Mn^{2+}) de symétrie trigonale (4). La large raie unique obtenue avec KI (Mn^{2+}) et CsI (Eu^{2+}) est interprétée comme la manifestation d'agrégats des ions paramagnétiques.

Le spectre qui a particulièrement retenu notre attention est celui obtenu avec KI (Eu^{2+}) (4). Il a favorisé un dépouillement détaillé avec un hamiltonien de spin dont certains termes ont été calculés jusqu'au 3ème ordre de perturbation. Nous avons pu mettre en évidence les associations lacunes cationiques - ions divalents en précisant leur orientation et la symétrie du champ agissant sur les ions Eu^{2+} . D'autre part, nous avons pu constater que ces associations migrent pour former des agrégats après quelques semaines à la température ordinaire et sont régénérées par la trempe du cristal.

Plus récemment, des mesures de thermoluminescence et d'émission lumineuse par stimulation infrarouge après irradiation ionisante à basse température ont donné à notre travail un autre domaine d'exploration. Les hypothèses admises sont les suivantes : les paires électrons-trous créées par irradiation peuvent stocker leur énergie dans le cristal et se recombiner ensuite en émettant de la lumière soit par irradiation infrarouge soit par réchauffement du cristal (thermoluminescence). Avant la recombinaison, les électrons seraient capturés au voisinage des associations lacunes cationiques-ions divalents et les trous seraient auto-piégés sous forme de centres V_k (5).

La seconde partie de notre travail a consisté à mettre en évidence par la résonance les V_k créés par irradiation X dans KCl (Tl^+), KI (Tl^+), RbI (Tl^+) et de tenter de les détecter dans CsI (Tl^+). Les spectres ont été étudiés.

Ces mesures ont été possibles grâce à une amélioration constante du spectromètre utilisé. Nous avons amélioré sa stabilité et sa sensibilité. Les modifications de l'appareillage nécessaires ont été faites parallèlement aux mesures en cours, ce qui explique les résultats obtenus dans des conditions très différentes. Le pas décisif a été fait en construisant des cavités adéquates permettant la modulation du champ magnétique à 100 kHz.

-Ordonnance de la matière-

Les améliorations techniques ainsi que les méthodes de préparation des monocristaux étudiés font l'objet du premier chapitre.

Les chapitres suivants présentent nos mesures en résonance paramagnétique électronique. Nous donnons d'abord les différents spectres obtenus à la température ambiante avec le Mn^{2+} dans les cas de $\text{KI} (\text{Mn}^{2+})$ en poudre, $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Mn}^{2+})$, $\text{NaCl} (\text{Mn}^{2+})$ et $\text{KI} (\text{Mn}^{2+})$. L'interprétation de ces spectres est discutée.

Nous étudions ensuite en détail le spectre de $\text{KI} (\text{Eu}^{2+})$ obtenu à la température ambiante. L'adaptation des paramètres de l'hamiltonien de spin justifie le modèle de l'association d'un ion Eu^{2+} avec une lacune cationique proche voisine. Le spectre de $\text{CsI} (\text{Eu}^{2+})$ est discuté.

Dans un chapitre distinct, nous montrons que la résonance paramagnétique électronique permet d'étudier certains problèmes de migration. Des cristaux de $\text{NaCl} (\text{Mn}^{2+})$ et de $\text{KI} (\text{Eu}^{2+})$ soumis à des traitements thermiques et mesurés à la température ambiante font apparaître la migration d'associations, de défauts (ions-lacunes) dans le réseau cristallin. La comparaison entre les variations d'intensité de la structure hyperfine et de la luminescence est effectuée. L'étude de $\text{KI} (\text{Eu}^{2+})$ soumis à une irradiation X à la température de N_2 liquide suggère la formation de centres Z par migration d'électrons sur les associations en accord avec les observations sur la luminescence (5).

Dans un dernier chapitre, nous étudions les centres V_K ou trous auto-piégés obtenus après irradiation X à 77 °K et mesurés à cette température dans les cristaux de $\text{KCl} (\text{Tl}^+)$, $\text{KI} (\text{Tl}^+)$ et $\text{RbI} (\text{Tl}^+)$. Nos essais relatifs à $\text{CsI} (\text{Tl}^+)$ permettent d'émettre quelques hypothèses sur la stabilité des V_K dans ce cristal.

Chapitre 2. Résonance paramagnétique électronique

2.1 Rappel de la méthode

L'étude théorique de la résonance paramagnétique électronique qui débute avec les expériences de Zavoisky en 1945 est présentée dans maints livres de base (6), (7), (8) et (9).

La R.P.E. se pratique sur des ions, atomes ou centres qui possèdent un moment magnétique propre permanent. L'état quantique des électrons responsables du paramagnétisme est caractérisé par n, L, S et J . J supposé bon nombre quantique est lié au moment magnétique propre par $|\mu_J|^2 = g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot J(J+1)$ et on sait que dans un champ magnétique extérieur H , on a formation d'un multiplet de $2J+1$ niveaux équidistants à moins que la dégénérescence ne soit déjà partiellement levée par le champ cristallin.

La résonance nécessite l'action d'un autre champ magnétique perpendiculaire au précédent de grandeur plus faible tournant avec la même vitesse angulaire que la précession de Larmor ω_0 .

Classiquement, la résonance se produit si $\omega_0 = \omega$ (ω : vitesse angulaire du champ hyperfréquence). Quantiquement, cette condition de résonance s'écrit $\hbar\omega = g \cdot \mu_B H_0$.

Le phénomène de résonance est donc un échange d'énergie entre le champ magnétique haute fréquence et le système de spins. On peut montrer qu'en moyenne, on observe une puissance absorbée non-nulle de la part du système de spins.

Cette puissance absorbée très faible ($\approx 0,1 \mu W$) est mesurée à l'aide d'un spectromètre comprenant un pont microonde qui permet de détecter le léger déséquilibre produit par l'absorption lors de la résonance.

Les raies d'absorption sont enregistrées sous la forme de leur première dérivée lorsqu'on utilise la méthode de détection par modulation locale à faible amplitude du phénomène.

2.2 Sensibilité limite

Nous nous proposons de faire une remarque concernant la sensibilité limite. Feher (10) et récemment Buckmaster et Dering (11) donnent une expression théorique pour la sensibilité limite d'un spectromètre dont la cavité de mesure agit en réflexion.

$$\chi''_{\min}^{\text{obs}} = \frac{1}{\pi \zeta Q_0} \left[\frac{(G_s + t + F_{\text{amp}} - 1) kT B}{2 \cdot G \cdot P_{\text{inc}}} \right]^{1/2} \text{ C.G.S}$$

où χ'' : partie imaginaire de la susceptibilité magnétique

G : gain de conversion du cristal détecteur

s : rapport de bruit du klystron (source)

F_{amp} : figure de bruit de l'amplificateur MF

t : température de bruit du cristal mélangeur

B : largeur de bande du système

Q_0 : facteur de qualité de la cavité

ζ : facteur de remplissage

P_{inc} : puissance incidente

Les valeurs numériques données dans les articles précités nous montrent que le bruit dû au klystron est négligeable, le facteur $G.s$ est beaucoup plus petit que 1 dans la formule. Un amplificateur sélectif convenablement construit présente une figure de bruit qui ne dépasse pas 2 soit $F_{\text{amp}} = 2$. Le paramètre dominant est le facteur de bruit t du cristal détecteur, il varie comme $1/\nu_m$ où ν_m est la fréquence de modulation; avec $P_{\text{inc}} = 100 \mu\text{W}$ et $\nu_m = 2 \cdot 10^4 \text{ Hz}$ t est égal à 5. Nous avons donc cherché à rendre t le plus petit possible en portant ν_m de 130 Hz à 10^5 Hz .

Évaluons la sensibilité limite que nous espérons atteindre pour $\nu_m = 10^5 \text{ Hz}$ avec les valeurs suivantes des paramètres appropriés à nos conditions de travail.

$$\begin{aligned}
G &= 0,2 \text{ pour 1N23B } (L = 5 = \frac{1}{G}) \\
s &= 0,02 \text{ pour X13} \\
F_{\text{amp}} &= 2 \\
kT &= 4.10^{-21} \text{ Joule} \\
B &= 0,25 \text{ Hz (fixée par constante de temps du "Lock-in")} \\
P_{\text{ino}} &= 10^{-4} \text{ W} \\
\gamma &= 0,04 \\
t &= 1 \\
Q_0 &= 8000
\end{aligned}$$

Le nombre de spins minimum détectable est donné par

$$N_{\min} = \sqrt{3} \frac{\Delta\omega}{\omega} \cdot \frac{3kT}{\mu_{\text{eff}}^2 \mu_S^2} \cdot \chi_{\min}^{\text{obs}} \quad \text{voir (6)}$$

où $\Delta\omega = \gamma \cdot \Delta H$ correspond à la largeur de raie définie entre extrema de la 1ère dérivée et

$$\mu_{\text{eff}}^2 \approx 3 \quad \text{pour } S = 1/2$$

Pour $\Delta H = 1 \text{ Gauss}$ et $T = 300^\circ \text{K}$

$$N_{\min} = 2.10^{12} \text{ spins}$$

- Contrôle expérimental de la sensibilité limite.

Pour déterminer la sensibilité limite du spectromètre, on part d'un échantillon de DPPH juste encore mesurable au moyen de la balance de précision Mettler, soit une masse d'environ 0,5 mg (1g de DPPH représente $1,53.10^{21}$ spins) et on enregistre le signal. Ensuite, on prépare des échantillons avec des teneurs en DPPH visuellement de plus en plus faibles que l'on emprisonne dans un petit cube de paraffine. On obtient ainsi, en tenant compte des changements de gammes de l'amplificateur sélectif et de l'atténuateur du lock-in, une série de signaux auxquels on attribue une concentration par comparaison avec l'échantillon mesuré au départ et de concentration connue. On prend soin que tous les paramètres importants du spectromètre, c'est-à-dire la puissance incidente, l'amplitude de modulation H_m , le facteur de qualité

de la cavité de mesure et le couplage restent constants pendant tout l'étalonnage.

La sensibilité limite est déduite de l'échantillon le plus petit encore mesurable. On détermine pour cet enregistrement le rapport S/B et on calcule

$$s_{lim} = \frac{\text{Nb. de spins}}{\Delta H \cdot S/B}$$

Dans notre cas, l'enregistrement du D.P.P.H. effectué à une puissance $P_{inc} = 100 \mu W$ donne $s_{lim} = 5.10^{12}$ spins/Gauss pour S/B rapporté à 1.

La modulation à 100 kHz nous a permis de réaliser un gain de 100 sur la sensibilité du spectromètre travaillant avec une modulation de 130 Hz. Cette amélioration a rendu possible la mesure des spectres hyperfins de Eu^{2+} et des V_K exposée plus loin.

2.3 Appareillage

2.3.1 Spectromètre

Le spectromètre utilisé permet des mesures dans la bande X (8,2 à 12,5 GHz). Il comprend (fig.1) une partie alimentation et stabilisation pour le klystron X13. La stabilisation s'effectue au moyen du pont de Pound avec une cavité de référence distincte de celle de mesure. Cette séparation a été adoptée pour une plus grande maniabilité du spectromètre. Elle permet un réglage plus commode de la stabilisation et du niveau de puissance incidente sur la cavité de mesure (de $10\mu W$ à 10 mW).

La partie détectrice comporte une vis d'adaptation permettant le réglage de la phase par son déplacement le long du guide d'onde et de l'amplitude de l'onde réfléchie par sa pénétration dans le guide d'onde. Suivant la position de cette vis, on peut rendre le pont sensible à la dispersion χ' ou à l'absorption χ'' pour le signal de résonance mesuré (12) et (13).

L'étude de la sensibilité nous a montré qu'un gain appréciable pouvait être obtenu par une modulation du signal à 100 kHz. Le signal est détecté par des diodes 1N23B ou 1N23D auxquelles est adapté un amplificateur sélectif construit spécialement. Le détecteur à sensibilité de phase ("Lock-in") qui suit, amplifie encore le signal en le détectant sélectivement pour obtenir un rapport signal sur bruit optimum.

2.3.2 Cavités de mesure

La détection à 100 kHz nécessitait une modification essentielle des cavités de mesure. En effet, celles construites jusqu' alors étant de cuivre massif, usinées et polies, leurs parois épaisses ne permettaient pas la pénétration du champ magnétique de modulation à 100 kHz. Nous avons suivi une méthode de construction de cavité appropriée (14). La cavité est usinée dans une masse d'araldite puis recouverte d'une mince couche métallique. Le dépôt du métal a été fait de deux manières différentes :

STABILISATION

Spectromètre

Schéma de principe

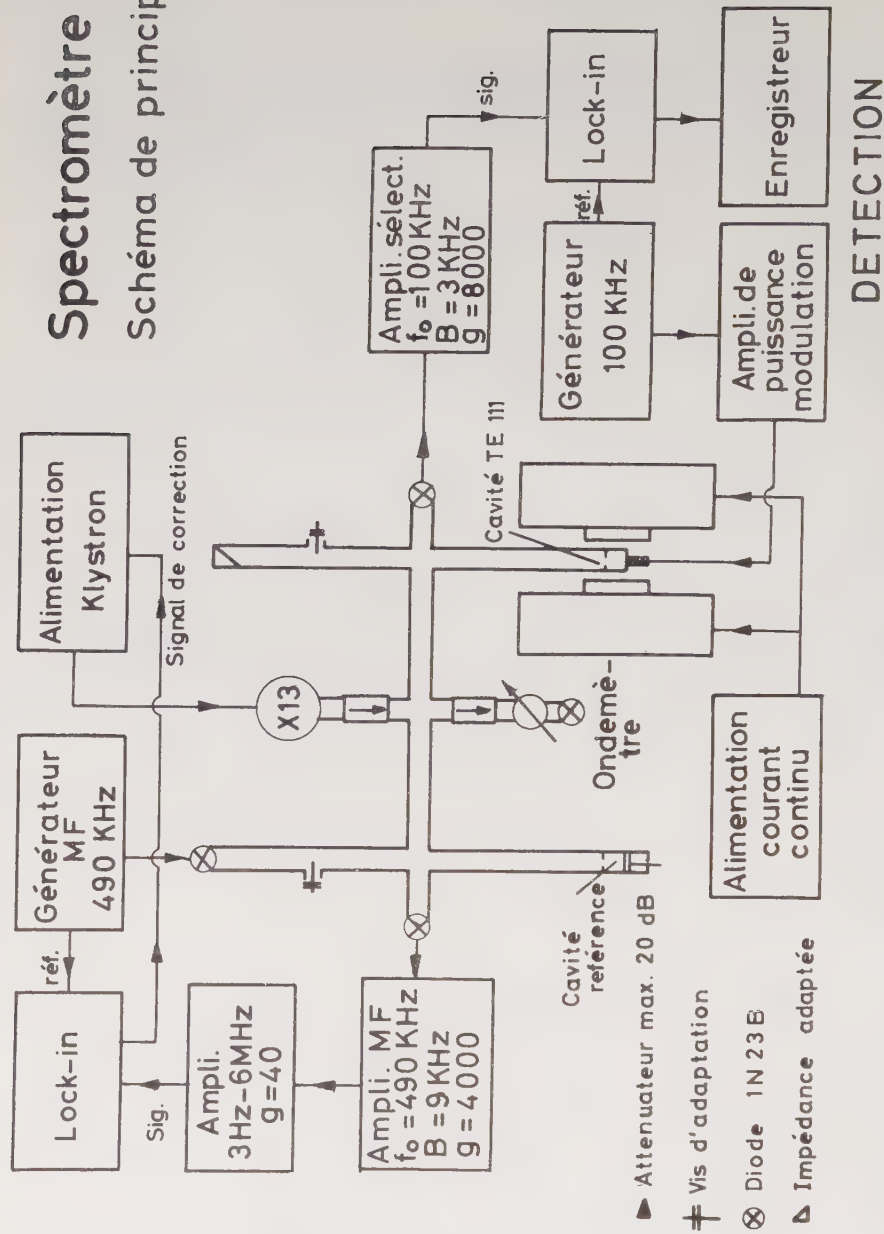


Fig 1.

1) Argentage par précipitation

La méthode est analogue à celle de l'argentage des miroirs. Elle donne des résultats convenables bien que la forme de notre cavité ne favorise pas le dépôt. L'inconvénient réside dans l'oxydation rapide de la couche d'Ag qu'il est impossible de nettoyer sans la détériorer par des raies aussi peu profondes soient-elles.

2) Dorage

On dépose par évaporation sous vide une mince couche ($1-2\mu$) de cuivre qui constitue la couche d'amorçage. On place ensuite la cavité dans un bain galvanique d'Au. Avec la couche de cuivre pour cathode, l'or se dépose sur les parois. Trois cavités ont pu être préparées de cette manière. (*)

Dans les deux cas, un certain tour de main est indispensable pour réussir. Si toutefois la couche obtenue est assez homogène, elle adhère bien aux parois et on peut utiliser ces cavités même à basse température sans détérioration.

Les cavités que nous avons construites (fig.2) devaient

faciliter	a) la pénétration du champ de modulation à 100 kHz
permettre	b) les mesures R.P.E. à basses températures
	c) l'irradiation X ou UV de l'échantillon cristallin
favoriser	d) l'observation de la luminescence (**)
	e) l'orientation du cristal dans le champ magnétique
	f) un bon contact thermique du cristal avec le réfrigérant

Les conditions a) et b) sont résolues par l'utilisation de l'araldite avec dépôt métallique. L'épaisseur de la couche vu l'effet de peau doit être comprise entre δ (10GHz) = $0,6\mu$ et

(*) Les dorages ont été exécutés par M. Renaud du L.S.R.H. que nous remercions sincèrement de son appui.

(**) Condition liée à la détection optique de la résonance paramagnétique de centres excités, travail entrepris par nous et continué avec la collaboration de M. Y. Ruedin.

δ (100 kHz) = 180μ ; celles que nous avons réalisées sont de 25μ env. et ont une rigidité mécanique suffisante. Des trous pratiqués aux endroits où la densité de courant hyperfréquence est minimum assurent les conditions c) et d). Un dispositif de plaque tournante (fig.3) permet l'orientation du cristal et plus récemment, la mise en service d'un électroaimant Varian 6 " favorise l'ajustement plus aisé et exact des cristaux dans le champ par rotation de l'aimant (point e).

Notons encore qu'il est préférable lors de mesures à 77°K d'empêcher l'azote liquide de pénétrer dans la cavité au moyen d'un cylindre de pyrex contenant un gaz d'échange (fig.4), les bulles provoquant des vibrations défavorables et des variations de couplage microonde.

On a choisi le mode TE_{111} pour les raisons suivantes :

- il favorise un facteur de qualité Q élevé pour un volume de cavité relativement petit.
- l'échantillon situé au fond de la cavité jouit d'un bon contact thermique (réalisation du point f).
- la bobine de modulation peut être placée sous la cavité avec l'utilisation du champ de retour. On diminue l'encombrement entre les pôles et le champ obtenu à l'endroit de l'échantillon est plus fort (pour le même courant) que celui produit par des bobines de Helmholtz placées sur les côtés de la cavité.

Mentionnons quelques caractéristiques techniques : les cavités TE_{111} réalisées ont des dimensions relativement faibles $\varnothing$ 26 mm hauteur 23 mm pour la fréquence de travail de 9,5 GHz. Le facteur de qualité théorique $Q_{th} = 13000$ a pu être approché avec $Q = 10.000$ pour les cavités en cuivre massif et avec $Q=8000$ pour les cavités en araldite métallisées, tout dépend de la qualité du dépôt et du contact de la plaque de couplage.

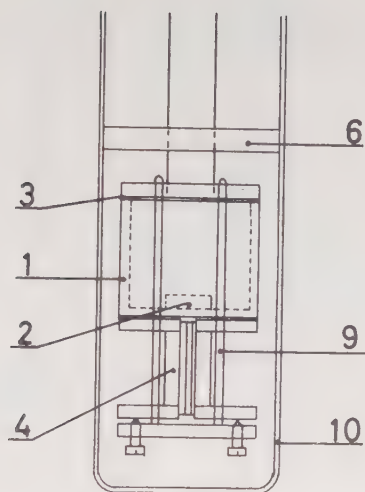
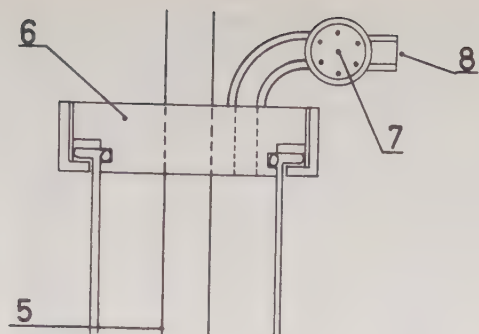


Fig. 2

Cavité de mesure

1. Cavité cylindrique TR_{111}
2. Échantillon cristallin
3. Plaque de couplage
4. Bobine de modulation
5. Guide d'onde en acier inoxydable
6. Flasques
7. Connexions électriques
8. Orifice pour pompage ou introduction d'un gaz d'échange (N_2 ou He)
9. Étriers de fixation
10. Enceinte de pyrex

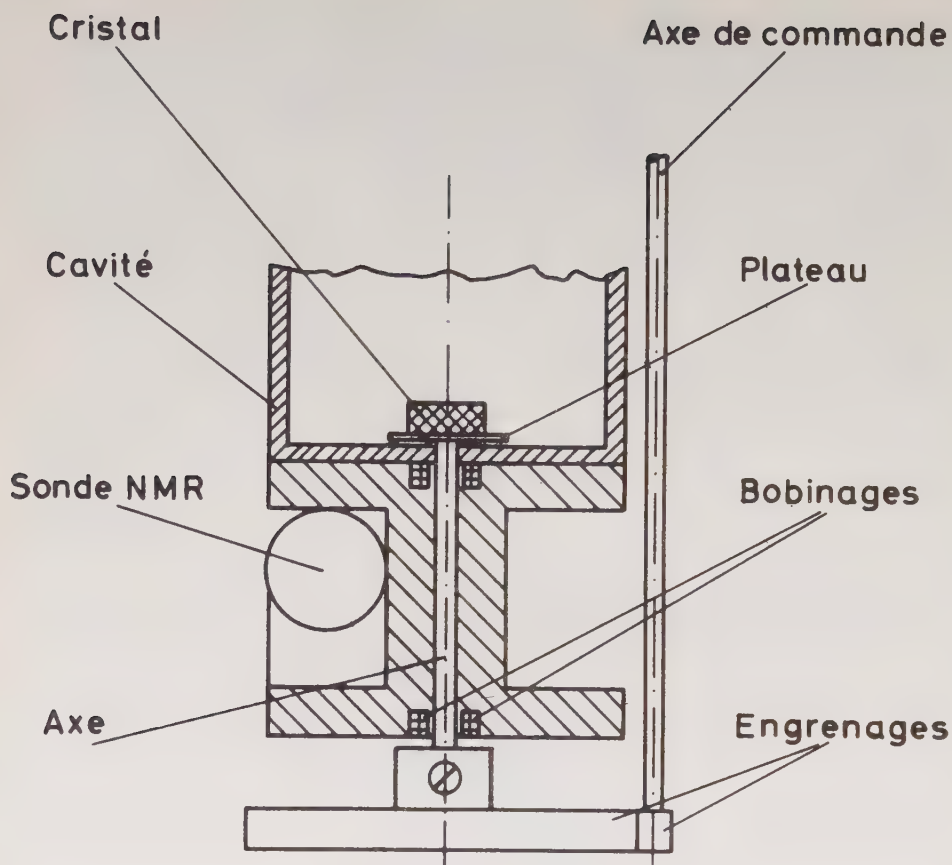
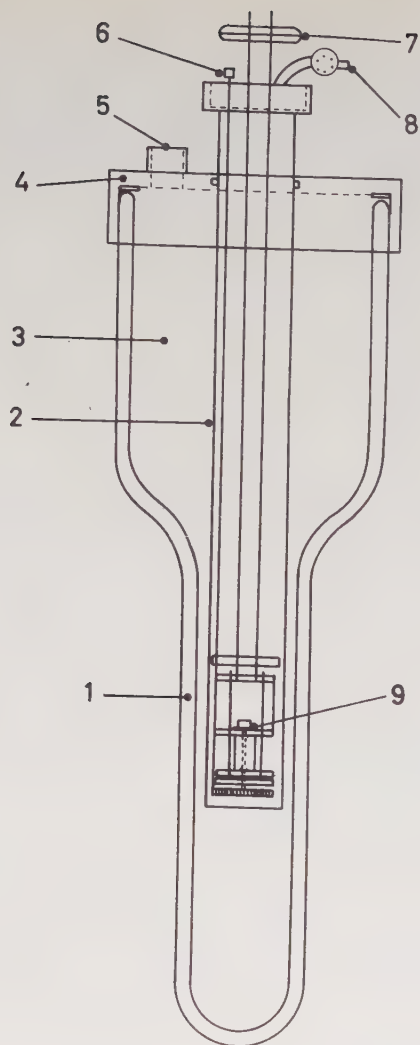


Fig. 3

Dispositif de la plaque tournante pour l'orientation
de l'échantillon cristallin.



1:2

Fig. 4

Dispositif de mesure et d'irradiation X à la température
de N_2 liquide

1. Dewar en pyrex
2. enceinte en pyrex pour gaz d'échantillon
3. Réservoir de N_2 liquide ou solide
4. Couvercle étanche
5. Orifice de rompage pour obtention de N_2 solide
6. Tige de commande pour orientation du cristal
7. Flasques microondes avec fenêtre de mica
8. Orifice de pompage et d'introduction du gaz d'échantillon
9. Cavité avec système

2.3.3 Échantillons, préparation des monocristaux

Les échantillons nécessaires pour nos mesures ne se trouvant pas toujours dans le commerce, nous en avons entrepris la réalisation nous-mêmes. Ces différentes préparations ont bénéficié de l'aide de M.D. Eoklin et nous renvoyons le lecteur à la thèse publiée sur ce sujet pour de plus amples détails (15).

Nous verrons que le spectre de résonance paramagnétique de Mn^{2+} ou de Eu^{2+} comporte de nombreuses raies dont l'observation exige une concentration élevée en impuretés pour un rapport S/B convenable.

Nous devons donc préparer des cristaux fortement dotés en impuretés divalentes, sans que l'hôte ne perde son caractère monocristallin.

Nous avons procédé de trois manières différentes :

- a) méthode de Bridgman
- b) diffusion des impuretés à l'intérieur du cristal
- c) nivellement par zone

techniques que nous rappelons brièvement :

La méthode de Bridgman consiste à placer la poudre de KI, par exemple, intimement mélangée au MnI_2 , préalablement séché, dans une éprouvette de quartz scellée sous vide et de faire passer cette éprouvette lentement à travers un gradient de température constitué par deux fours partiellement imbriqués l'un dans l'autre. La poudre fond graduellement dans la région des deux fours et se recristallise à l'endroit du four unique.

Pour procéder par diffusion, on évapore le MnI_2 sur un monocristal de KI, puis on place le tout dans une éprouvette de quartz scellée sous vide qu'on laisse pendant environ 1 semaine dans un four à quelque 50° à $100^{\circ}C$ au-dessous du point de fusion.

Une éprouvette remplie d'un mélange en poudre de KI et de MnI_2 est séchée et évacuée des gaz résiduels défavorables qu'elle contient, O_2 en particulier. Elle est scellée sous atmosphère de I_2 pour éviter une trop forte sublimation et, dans la mesure du possible, une trop grande adhérence du cristal aux parois.

L'éprouvette est placée sur un chariot qui se déplace très lentement et qui la fait passer à travers un anneau chauffant haute fréquence. La zone obtenue par un réglage minutieux du four H.F. fond la poudre et favorise la recristallisation sous forme monocristalline.

- Résultats obtenus -.

Ces trois procédés nous ont permis d'obtenir des concentrations variables en impuretés. La méthode par diffusion conserve le monocristal de départ mais les concentrations sont faibles étant donné la diffusion lente (pour les impuretés de grand diamètre) à travers le cristal. La méthode de Bridgman fournit des monocristaux de grandeur suffisante, mais la concentration n'est pas celle espérée lorsqu'une ségrégation souvent importante sépare l'hôte des impuretés; toutefois, les concentrations mesurées sont supérieures à celles de la première méthode évoquée. Les plus fortes concentrations ont été obtenues par nivellement par zone, mais les éprouvettes éclatent sous l'action du retrait brutal du cristal qui adhère aux parois. Les tensions internes sont importantes et provoquent lors du refroidissement le clivage du lingot en de très nombreux cristaux de forme et de grandeur variables. Sur la quantité, avec un peu de chance, on trouve l'échantillon adéquat pour pratiquer la R.P.E. soit un cristal comportant deux ou plusieurs faces planes et bien définies (par exemple (100) plan de clivage de la majorité des cristaux utilisés ou (110)) et dont les dimensions sont comprises entre $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ et $3 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$.

Les substances de départ sont des poudres de KI et de CsI "Suprapur" de chez Merk. Le fabricant assure des concentrations d'ions impuretés résiduels de 0,01 ppm au maximum pour tous les ions susceptibles d'être présents sauf pour Ba^{2+} (50 ppm dans CsI et 5 ppm dans KI) et pour Sr^{2+} (3 ppm dans CsI et 5 ppm dans KI).

Nous donnons ici un tableau (Tab.I) des cristaux préparés dont la concentration en ppm est contrôlée de différentes manières.

1. Mesures chimiques par séparation des ions et dosimétrie¹⁾
2. Mesures par spectrophotométrie d'absorption
(Spectrophotomètre Jarrell Ash)²⁾
3. Evaluation qualitative par émission spectrale sous excitation UV, β ou X relativement à un autre cristal de concentration connue
4. Mesures par résonance paramagnétique électronique
5. Limite supérieure qui tient compte d'une répartition homogène dans le cristal.

T A B L E A U I

Cristaux	Préparation	1	2	3	4	5
KI(Mn ²⁺)	Diffusion	14-33	12	> 0,2	30	
KI(Mn ²⁺)	Niv.par zone				1000 ³⁾	
CsI(Mn ²⁺)	Diffusion				50	
CsI(Sr ²⁺)	Diffusion					
KI (Eu ²⁺)	Niv.par zone		63		480	1000
CsI(Eu ²⁺)	Niv.par zone				120	1000
CsI(Tl ⁺)	Niv.par zone					1000
CsI(Tl ⁺)	Bridgman					1000
RbI(Tl ⁺)	Bridgman					1000

1) Ces mesures ont été réalisées par M.F.Martin de l'Institut de chimie de Genève.

2) Ces mesures font partie du travail de M.D.Ecklin (15)

3) Cristal tiré d'une partie du lingot plus impure que celle analysée par la méthode chimique.

Chapitre 3. Etude de la résonance du ion Mn^{2+}

Pour l'étude de l'environnement des ions divalents qui semblaient jouer un rôle important en luminescence, nous avons remplacé le dotage en ions Ca^{2+} et Sr^{2+} par des ions Mn^{2+} paramagnétiques dans l'état fondamental. Le but visé était de mettre en évidence des associations ions divalents-lacunes cationiques. Nous avons constaté à la lecture de nombreux travaux effectués avec Mn^{2+} que suivant l'environnement le spectre de résonance présente des aspects fort différents. Nous nous proposons dans ce chapitre d'illustrer les différents environnements du Mn^{2+} par des enregistrements obtenus chez nous. Tous les spectres mesurés ont été discutés en détail dans des articles de périodiques soit par nous soit par d'autres auteurs. Nous nous bornerons donc à décrire succinctement les résultats obtenus en renvoyant aux articles de la littérature pour de plus amples détails.

3.1 Structure du ion Mn^{2+}

Le ion Mn^{2+} possède à l'état fondamental 5 électrons 3d remplissant, selon la règle de Hund, la moitié de la sous-couche 3d. L'état est caractérisé par $^6S_{5/2}$ soit $J = S = 5/2$, $L = 0$, $2S+1=6$.

Au point de vue de la résonance, le choix du ion Mn^{2+} est favorable, le facteur spectroscopique g qui lui est associé est voisin du g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$) et le temps de relaxation T_1 relativement grand permet des mesures à la température ordinaire. Un inconvénient est à relever, l'interaction de structure hyperfine anormalement grande (A grand) et $I = 5/2$ (6 raies par groupe) compliquent considérablement les spectres.

L'hamiltonien de spin généralement utilisé pour décrire les niveaux d'énergie du ion dans le champ magnétique en tenant compte des interactions hyperfines et du champ cristallin comme termes perturbateurs s'écrit :

$$\mathcal{H} = \tilde{g} \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + A \vec{I} \cdot \vec{S} + V_{\text{crist.}}$$

3.2 Spectres mesurés

3.2.1 Poudre de KI (Mn^{2+})

Une poudre de KI (Mn^{2+}) a été préparée par recristallisation sous vide à partir de la solution. Elle a été mesurée en R.P.E. après avoir été séchée convenablement, le spectre obtenu est représenté dans la figure 2 réf.(2).

L'interprétation de ce spectre est la suivante : lors de la recristallisation la plupart des ions Mn^{2+} se trouvent "isolés" c'est-à-dire soumis à un champ cristallin de symétrie cubique. Dans un tel cas, les cinq transitions électroniques correspondant à $\Delta M_J = \pm 1$ de 6 raies chacune ($2I+1$) sont superposées et ont lieu pour les mêmes valeurs du champ magnétique.

Remarquons tout de même que la théorie des groupes nous indique que pour $J = 5/2$, on doit s'attendre à une levée de la dégénérescence par le champ cristallin cubique ; en effet, $D_{5/2}$ se décompose en Γ_7 et Γ_8 représentations irréductibles de O_h respectivement de dimension 2 et 4. Les résultats de R.P.E. montrent qu'en fait cette levée de dégénérescence est très faible de l'ordre de quelques Gauss pour la bande X. La superposition des 5 transitions est donc en fait réalisée et le spectre est simplifié.

3.2.2 Al_2O_3 (Mn^{2+})

Dans le cas d'un cristal ionique mais de structure différente de celle des halogénures d'alcalins que nous étudions habituellement, il nous a été possible de mettre en évidence une action visible du champ cristallin. C'est le cas de Al_2O_3 (Mn^{2+}) étudié en détail par M.E.Lambert (4). L'action du champ trigonal, dû entièrement à la structure intrinsèque du Al_2O_3 et non à des perturbations locales produites par la proximité de lacunes ou d'ions étrangers, provoque la séparation des cinq transitions mentionnées plus haut. Cette situation correspond bien aux prévisions de la théorie des groupes, décomposition de $D_{5/2}$ en 3 niveaux doublement dégénérés à cause du théorème de Kramers qui exige une dégénérescence d'ordre pair pour J demi-entier.

3.2.3 NaCl (Mn^{2+})

Un autre spectre intéressant est celui obtenu avec NaCl (Mn^{2+}) mesuré à température ordinaire et orienté dans le champ au moyen du dispositif de la plaque tournante (fig.3). La figure 5 correspond à l'enregistrement $H_0 // [100]$; un spectre similaire a été obtenu et étudié en 1958 déjà par G.D. Watkins (3). L'interprétation donnée est que ce spectre correspond à l'association d'un ion Mn^{2+} et d'une lacune cationique en position de plus proche voisin (42%) et de deuxième plus proche voisin (5%), les Mn^{2+} isolés représentent le reste (53%) des ions Mn^{2+} présents.

Dans ce cas, la symétrie orthorhombique du champ cristallin provoque une levée de dégénérescence semblable au Al_2O_3 , mais beaucoup moins importante. La distinction entre les deux symétries cristallines n'est fixée que par le calcul détaillé des niveaux d'énergie.

3.2.4 KI (Mn^{2+})

Comme indiqué plus haut, notre but était de mettre en évidence un spectre similaire à celui trouvé par Watkins mais avec des hôtes différents KI et CsI.

Nous fûmes surpris d'obtenir avec les monocristaux dotés en Mn^{2+} (Tab.I) des spectres de R.P.E. ne comportant qu'une large raie unique et ceci malgré les trempes rapides que nous avons fait subir aux cristaux. (fig.6)

L'interprétation donnée pour un tel spectre est la suivante (2) et (3) : les ions Mn^{2+} sont rassemblés au voisinage de dislocations et forment des agrégats. On peut justifier cette hypothèse en montrant que la forme de la raie obtenue est lorentzienne, ceci correspond à une interaction d'échanges qui se produit uniquement aux très fortes concentrations de ions paramagnétiques. Un autre fait important est la valeur élevée du g_{eff} correspondant au centroïde de la grande raie. La différence entre g_{eff} et g_e s'explique par la présence des interactions hyperfines et celle du champ cristallin perturbé.

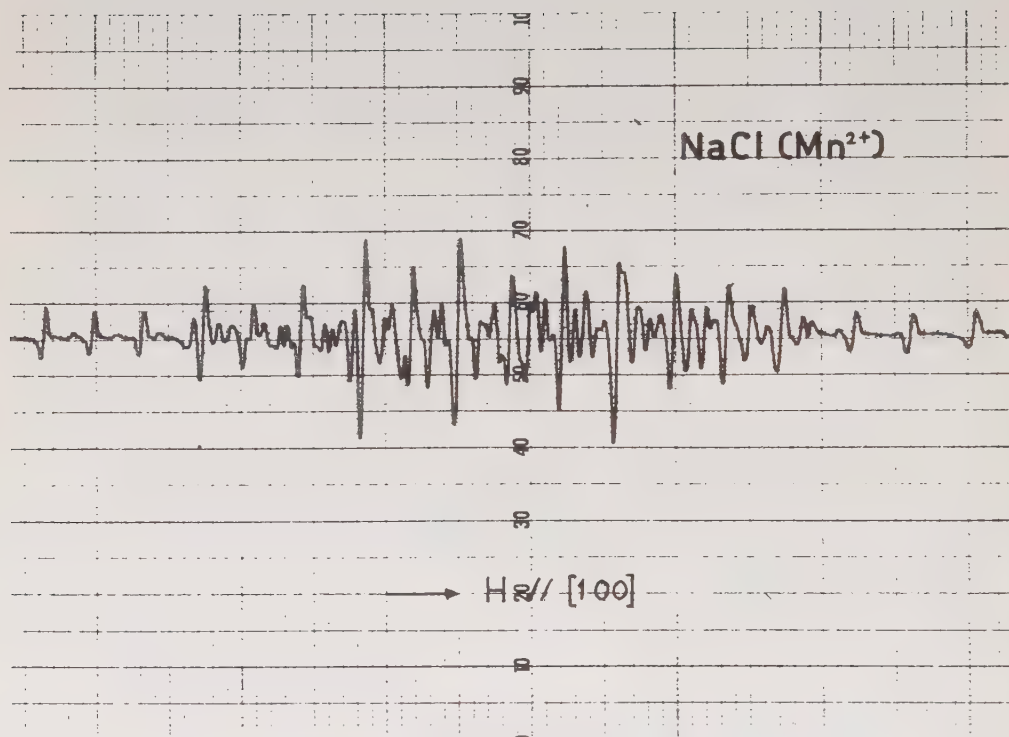


Fig. 5

NaCl (Mn^{2+}) trempé

$H_0 // [100]$

Lock-in $\tau = 1\text{s}$

$\nu_m = 130\text{ Hz}$

$H_m = 2\text{ Gauss}$

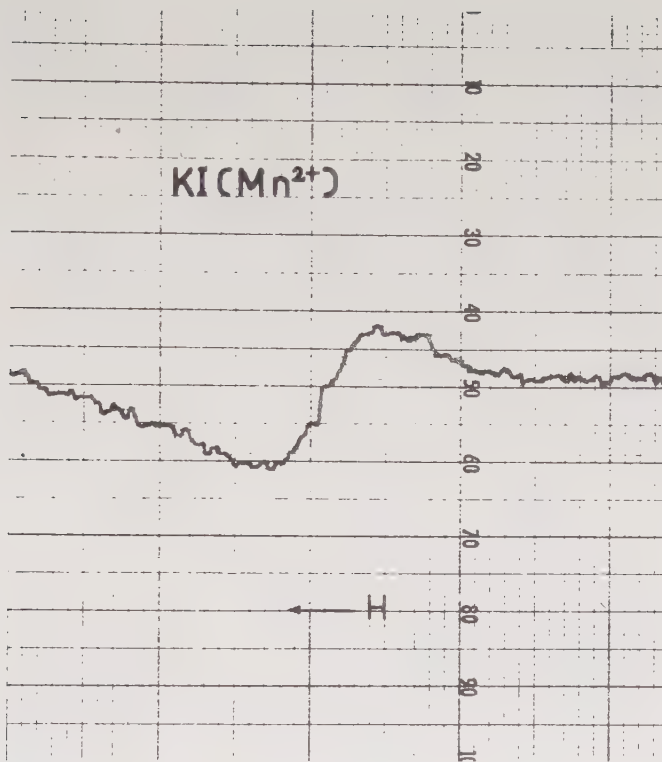


Fig. 6

K I (M n ²⁺) N.Z.
 $H_m = 8$ Gauss $\gamma_m = 130$ Hz
 Lock-in $\tau = 3$ s

$g_{\text{eff}} = 2,011 \pm 0,010$
 $\Delta H_{\text{p.t.p.}} = 508 \pm 30$ Gauss

En effet, on peut admettre que la raie large est l'intégrale de nombreux spectres de structure hyperfine correspondant à toutes les orientations possibles (θ différents) par rapport au champ magnétique. Si l'on pratique une telle intégration sur tous les angles possibles, on trouve qu'il reste une contribution non-nulle due aux interactions précitées rendant compte de la variation du g .

Un autre élément que l'on tire de ces raies larges est la mesure de leur intensité qui permet, connaissant la sensibilité limite, de calculer la concentration correspondante des Mn^{2+} résonnants.

Les cristaux de KI (Mn^{2+}) et de CsI (Mn^{2+}) obtenus par diffusion mesurés à température ordinaire montrent chacun une grande raie unique très peu intense. Après la trempe, les résultats restent inchangés, nous ne constatons pas l'apparition de la structure hyperfine.

De ces résultats nous concluons que dans KI et dans CsI, les ions Mn^{2+} forment des agrégats en prépondérance, situation la plus stable à la température ambiante. Le fait que nous ne pouvons pas immobiliser des Mn^{2+} associés aux lacunes cationiques par des trempes énergiques s'explique par la migration très rapide des ions Mn^{2+} plus petits que les ions K^+ . (tab. II)

Pour remédier à cette situation, nous en sommes venus à placer dans le réseau cristallin l'ion Eu^{2+} de caractéristiques semblables à Mn^{2+} du point de vue de la résonance paramagnétique, dont le rayon est comparable à celui de K^+ et dont la bivalence devrait produire les mêmes effets en luminescence que les ions Ca^{2+} et Sr^{2+} .

T A B L E A U II

Rayons ioniques en Å d'après J.H.Schulman					
"Color Centers in Solids" Pergamon Press, London, 1963					
Ca^{2+}	0,99	Na^+	0,97	Cl^-	1,81
Sr^{2+}	1,12	K^+	1,33	I^-	2,16
Mn^{2+}	0,80	Rb^+	1,47	Tl^+	1,47
Eu^{2+}	1,24	Cs^+	1,67	Pb^{2+}	1,20

Chapitre 4. Etude de la résonance du ion Eu^{2+}

Nos prévisions concernant la possibilité d'une mise en évidence d'associations lacune cationique-ion divalent, grâce au diamètre plus grand de Eu^{2+} , se sont révélées bonnes du moins en ce qui concerne KI (Eu^{2+}). Nous indiquerons les résultats obtenus avec CsI (Eu^{2+}).

Ce chapitre présente la discussion et l'étude détaillées du spectre de KI (Eu^{2+}) obtenu à température ambiante. L'adaptation des paramètres de l'hamiltonien de spin justifie le modèle de l'association d'un ion Eu^{2+} avec une lacune cationique en position de proche voisin.

4.1 Structure de Eu^{2+}

L'état fondamental du ion Eu^{2+} est caractérisé par $^8\text{S}_{7/2}$ ($L = 0$, $S = J = 7/2$, $2S+1 = 8$). D'autre part, il existe les deux isotopes stables :

Eu^{151}	52%	$3,4\mu_N$	$I = 5/2$
Eu^{153}	48%	$1,5\mu_N$	$I = 5/2$

Les 7 électrons responsables du moment magnétique électro-
nique propre de Eu^{2+} font partie de la sous-couche 4f à moitié
remplie. Les électrons de cette sous-couche sont blindés par les
sous-couches 5s et 5p complètement remplies qui atténuent fortement
les influences extérieures. C'est pourquoi, on s'attend généralement
à une action plus faible du champ cristallin sur les terres rares
que sur les ions du groupe du Fe dont les électrons de la sous-couche
3d ne sont protégés par aucune sous-couche supérieure.

4.2 Spectres du KI (Eu^{2+})

Le cristal de KI (Eu^{2+}) a été préparé par nivellement par
zone ; ensuite, il a été clivé selon des plans (100). Les mesures
de R.P.E. ont été effectuées à la température ordinaire et les
orientations ont été fixées soit par le système de plaque tournante

soit par rotation de l'électroaimant. L'ajustement fin est pratiqué en observant le spectre ; ainsi par exemple, le champ magnétique H_0 est exactement parallèle à la direction $[100]$, si, en tournant d'un même angle le cristal ou le champ de part et d'autre de cette direction on enregistre deux spectres identiques.

Un spectre de Eu^{2+} correspondant à une orientation donnée comprend 7 groupes de 6 raies (12 raies si l'on tient compte des deux isotopes, mais on constate que Eu^{151} fournit la structure hyperfine la plus étendue et masque partiellement celle de Eu^{153}). Si les ions Eu^{2+} étaient en position de substitution sans lacune dans un proche voisinage, ils seraient soumis au champ cubique caractéristique du KI. Dans un tel cas, les enregistrements (fig. 11 et fig. 12) comporteraient chacun 7 groupes de 6 raies et seule la position des groupes différerait pour les différentes orientations. Or, nous constatons que les enregistrements comportent chacun plusieurs spectres. Pour $H_0 // [100]$, on dénombre facilement 13 groupes ce qui indique la présence certaine de deux spectres. Pour $H_0 // [110]$, on remarque la présence de plus de deux spectres. On doit donc penser à un environnement de champ cristallin de symétrie plus basse.

-Modèle envisagé pour l'environnement-

On sait qu'à l'introduction de chaque ion divalent dans un halogénure d'alcalin correspond la création d'une lacune cationique qui assure la neutralité du cristal. De nombreux cristaux dotés en ions divalents ont été étudiés, soit par résonance paramagnétique électronique (3) (16) soit par mesure de la conductibilité ionique (21) (22). Il apparaît qu'en général, à la température ordinaire, la lacune cationique est associée au ion divalent formant ainsi une paire associée.

On a représenté sur la figure 7 la direction $[110]$ de l'axe de l'association et les 12 possibilités équivalentes, la lacune pouvant occuper la position de tous les cations représentés sur le dessin.

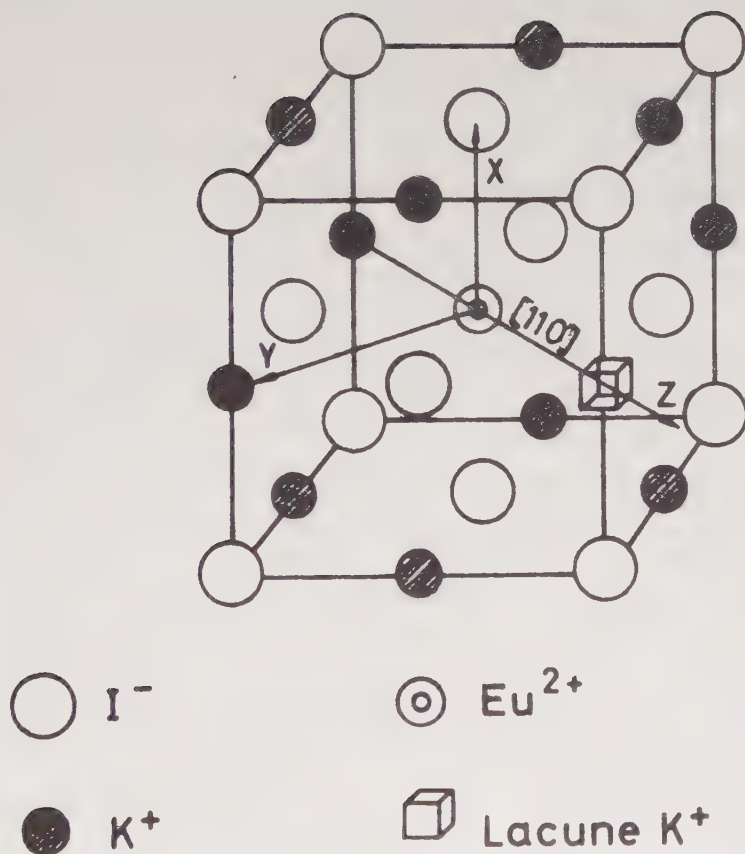


Fig. 7

Croquis de l'association,
ion divalent-lacune cationique

Le choix suivant pour le système de repère de l'association s'imposait : z direction de l'axe de l'association, x pointant vers un anion et y complétant le trièdre rectangle.

La lacune va modifier profondément le champ cristallin à l'endroit du ion Eu^{2+} et au champ cubique il faudra ajouter un champ de symétrie orthorhombique C_{2v}

C_{2v} comprend :

- une réflexion dans le plan xz : σ_v
- une réflexion dans le plan yz : σ_v
- une rotation de π autour de z : C_2

On remarque, en effet, que le long de x et de y on n'a pas la même situation. L'allure d'un spectre de résonance (7 groupes de 6 raies) va dépendre de l'angle polaire θ et de l'azimut φ , deux des angles qui fixent H_0 par rapport à xyz . On s'attend à l'apparition de plusieurs spectres sur un enregistrement, c'est-à-dire pour une direction donnée de H_0 .

Poids
statistique

Pour $H_0 // [100]$	2 spectres	$\theta=90^\circ (H_0//x)$	4
		$\theta=45^\circ$	8
Pour $H_0 // [110]$	3 spectres	$\theta=90^\circ (H_0//y)$	2
		$\theta=0^\circ$	2
		$\theta=60^\circ$	8

4.3 Etude théorique de l'hamiltonien de spin

4.3.1 Théorie des groupes

La théorie des groupes nous offre un moyen rapide et efficace de vérifier, sans calculs détaillés préalables, comment se lève la dégénérescence des niveaux électroniques sous l'action d'un champ cristallin de symétrie donnée.

Dans notre cas, on peut s'assurer que le champ de symétrie C_{2v} va provoquer un découplément initial des 8 niveaux d'énergie $(2J+1=8)$ des électrons $4f$, en 4 niveaux doublement dégénérés. Pour cela, il suffit de décomposer la représentation irréductible du groupe de rotations $D_{7/2}$ correspondant à $J = 7/2$ dans les représentations irréductibles du groupe $\overline{C_{2v}}$ - $\overline{C_{2v}}$, signifie que l'on tient compte du groupe double étant donné que J est demi-entier. Cette décomposition s'effectue au moyen du tableau des caractères (Tab. III).

On peut voir que le groupe simple correspondant aux éléments non-surlignés et aux 4 premières représentations irréductibles est un groupe abélien, le groupe double ne l'est plus. L'axe C_2 est contenu dans les plans de réflexions σ_v et σ'_v qui sont perpendiculaires l'un à l'autre ; dans un tel cas, on montre que les classes C_2, σ_v et σ'_v ne doublent pas dans la formation du groupe double. Δ_5 est la seule représentation irréductible supplémentaire du groupe double de dimension 2.

On calcule les caractères de $D_{7/2}$ pour les opérations du groupe par

$$\chi^J(\phi) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\phi}{\sin \frac{1}{2}\phi}$$

les résultats sont mentionnés dans le tableau . On voit immédiatement que $D_{7/2} = 4 \cdot \Delta_5$; on en conclut que les 8 niveaux se découplent en 4 niveaux doublement dégénérés. La connaissance de la position et de l'occupation des niveaux nécessite des calculs plus complets.

Toutefois, dans le cas d'une telle dégénérescence, on sait que sous l'influence de champs magnétiques élevés, les transitions

TABLEAU III

$\overline{C}_{2v}$	E	$\overline{E}$	$C_2, \overline{C}_2$	$G_v, \overline{G}_v$	$G'_v, \overline{G}'_v$
Δ_1	1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	1	-1
Δ_3	1	1	1	-1	-1
Δ_4	1	1	-1	-1	1
Δ_5	2	-2	0	0	0

$\chi_{(D_{\frac{7}{2}})}^{\overline{7}}$	8	-8	0	0	0
---	---	----	---	---	---

correspondant à $\Delta M_J = \pm 1$ sont séparées, les 7 groupes de 6 raies sont distincts et les distances entre les groupes sont en relation directe avec les écarts initiaux des niveaux d'énergie.

4.3.2 Expression de l'hamiltonien de spin

L'hamiltonien qui décrit un ion comprend en général plusieurs termes. Selon le ion envisagé, l'ordre de grandeur des termes peut être très différent (voir (7) p. 8 et suivantes).

Dans notre cas, Eu^{2+} dans KI, l'hamiltonien global s'écrit :

$$\mathcal{H} = V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{Zeeman}} + V_{\text{cristal}} + V_N$$

- où
- V_{Coulomb} : interaction coulombienne électrons-noyau et répulsion coulombienne électrons-électrons ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$)
 - V_{Zeeman} : interaction de H_0 avec les spins électroniques avec découplage de Paschen-Back ($\approx 1/3 \text{ cm}^{-1}$)
 - V_{cristal} : interaction des électrons avec le champ cristallin ($\approx 0,02 \text{ cm}^{-1}$)
 - V_N : couplage hyperfin de contact ($\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

Nous n'avons pas pris en considération les termes suivants :

- V_{LS} : couplage LS qui peut être très grand pour d'autres ions ; dans notre cas $L=0$
- V_Q : couplage hyperfin des électrons avec le moment quadrupolaire électrique du noyau est négligeable
- V_h : interaction de H_0 avec les spins nucléaires est très faible.

L'hamiltonien de spin est une partie de l'hamiltonien complet exprimé ci-dessus. Il comprend le terme Zeeman comme terme principal et tous les autres termes qui représentent des perturbations plus faibles. D'autre part, on considère le problème résolu jusqu'au terme Zeeman et on ne tient compte dans la suite du calcul de perturbation que des électrons responsables du paramagnétisme - les électrons 3d pour la série du Fe et les électrons 4f pour la série des terres rares-.

Pour notre hamiltonien de spin, nous ne retiendrons que

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = V_{\text{Zeeman}} + V_{\text{crist.}}$$

V_N : terme de structure hyperfine n'est pas pris en considération dans notre problème, puisqu'elle ne nous fournit aucun renseignement concernant la structure du champ cristallin. Lors du dépouillement nous ne considérons que les centres des groupes de 6 raies.

4.3.3 Champ cristallin et opérateurs de Stevens

Le terme du champ cristallin revient à évaluer le potentiel coulombien du réseau à l'endroit des électrons q_i responsables du paramagnétisme, dû à la présence des q_j charges environnantes. Cette approximation des charges ponctuelles est considérée comme mauvaise si l'on veut calculer le potentiel de façon quantitative, par contre, elle conserve sa pleine valeur si l'on se limite à des considérations de symétrie. Pour un calcul détaillé du potentiel en valeur absolue, il conviendrait entre autres de tenir compte des effets de polarisation et de covalence ce qui complique considérablement le problème.

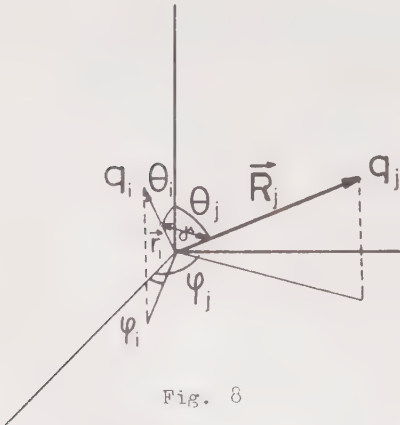


Fig. 8

$$\begin{aligned} V_{\text{crist.}} &= \sum_i q_i V_i \\ &= \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \end{aligned}$$

$$\text{Avec } |\vec{R}_j| \gg |\vec{r}_i|$$

$$\frac{1}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} = \frac{1}{R_j} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{R_j} \right)^n P_n^0(\cos \gamma)$$

fonction génératrice des polynômes de Legendre

Utilisant le théorème d'addition

$$P_n^0(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^{m=n} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$$

où $Y_n^m(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques
on obtient :

$$V_{\text{crist.}} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} \frac{1}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j) r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$$

$$\text{En posant : } A_n^m(R_j, \theta_j, \varphi_j) = \sum_j \frac{1}{R_j^{n+1}} \frac{4\pi}{2n+1} (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \varphi_j)$$

$V_{\text{crist.}}$ s'écrit plus simplement

$$V_{\text{crist.}} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} A_n^m(R_j, \theta_j, \varphi_j) \cdot r_i^n \cdot Y_n^m(\theta_i, \varphi_i)$$

$A_n^m(R_j, \theta_j, \varphi_j)$ sont des constantes qui dépendent uniquement des coordonnées de ions environnants et généralement, des ions les plus proches voisins. Les autres fonctions dépendent des coordonnées des électrons i responsables du paramagnétisme. En effectuant la sommation sur i

$$V_{\text{crist.}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} V_n^m$$

On remarque que le terme du champ cristallin se développe en Y_n^m et que les constantes A_n^m sont calculables à partir d'une symétrie donnée. En principe, le nombre de termes s'étend de $n=0$ à ∞ ; des considérations de symétrie permettent de conserver uniquement les termes qui donnent une contribution non-nulle. Nous avons à calculer des éléments de matrice du type

$$\langle \psi_\ell^i | V_n^m | \psi_\ell^i \rangle$$

où $\psi_\ell^i \sim R(r_i) Y_\ell^i(\theta_i, \varphi_i)$ est la fonction d'onde du i ème électron, solution de l'équation de Schrödinger, l'hamiltonien comportant les termes jusqu'au terme Zeeman non-compris.

La théorie des groupes nous indique que tous les termes

$\langle \psi_\ell^i | V_n^m | \psi_\ell^i \rangle$ sont nuls pour $n > 2\ell$. En effet, ψ_ℓ^i appartient à D_ℓ et V_n^m doit appartenir au produit direct $D_\ell \times D_\ell = \sum_0^{2\ell} D_j$ pour une contribution non-nulle.

D'autre part, $\psi_\ell^i \psi_\ell^i$ reste inchangé sous l'inversion des coordonnées, ainsi les Y_n^m impairs du potentiel (n impair) donnent une contribution nulle.

Comme de plus, V_0^0 est une constante fixant un déplacement global des niveaux, les seuls termes à retenir sont

$n = 2, 4$ pour des électrons d

$n = 2, 4, 6$ pour des électrons f

Par un calcul direct, on peut s'assurer que les constantes A_n^m pour $n = 2, 4$ et 6 sont bien différentes de zéro. Nous l'avons fait pour C_{2v} et les termes retenus sont :

$$V_2^0, V_2^{\pm 2} \quad V_4^0, V_4^{\pm 2}, V_4^{\pm 4} \quad V_6^0, V_6^{\pm 2}, V_6^{\pm 4}, V_6^{\pm 6}$$

Dans une première approximation, on peut éliminer les termes en V_6 qui interviendraient à des ordres supérieurs de perturbation (voir, par exemple, (17)). Si bien que l'hamiltonien de spin dont on tient compte pour l'adaptation des paramètres s'écrit :

$$\mathcal{H}_s = \tilde{g} \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + \sum_{n=2}^4 \sum_{\ell=n}^{2\ell} V_{2n}^{\ell} \quad \ell \leq n$$

-Opérateurs de Stevens-

Le calcul des éléments de matrice peut être simplifié par l'utilisation des opérateurs de Stevens. Une discussion détaillée de ces opérateurs a été donnée par M.T. Hutchings (18). Nous rappelons ici leur définition et les étapes du calcul qui mènent à l'expression du potentiel en fonction des opérateurs équivalents de Stevens.

L'expression du potentiel donnée ci-dessus (voir page 37) peut être réécrite en faisant apparaître des termes en $(Y_n^{-m} + Y_n^{+m})$ et d'autres en $(Y_n^{-m} - Y_n^{+m})$. Cela revient à introduire les fonctions réelles

$$\begin{aligned} Z_{n0} &= Y_n^0 \\ Z_{nm}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^{+m}) \quad m > 0 \\ Z_{nm}^s &= \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^{+m}) \end{aligned}$$

L'expression du potentiel devient :

$$V_{\text{crist.}} = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \delta_{n\alpha} r_i^n Z_{n\alpha} (\theta_i, \varphi_i)$$

la sommation sur α s'étend de 0 à n pour les trois fonctions indicées $0, s, c$.

$$\text{Posons } \sum_i r_i^n Z_{n\alpha} (\theta_i, \varphi_i) = \sum_i r_i^n Z_{n\alpha} (x_i, y_i, z_i)$$

Les opérateurs de Stevens O_n^m s'obtiennent en remplaçant x par S_x , y par S_y et z par S_z en tenant compte des règles de non-commutation entre S_x, S_y, S_z . A cet effet, on remplace tout monôme en x, y, z par toutes les combinaisons possibles des S_x, S_y, S_z correspondantes divisées par le nombre total des combinaisons. La justification du passage aux opérateurs équivalents de Stevens se trouve dans l'application du théorème de Wigner-Eckart. L'avantage de cette manière de faire est que l'on connaît les valeurs propres des S_x, S_y, S_z et par là de leurs combinaisons linéaires sur les états propres.

Les opérateurs de Stevens O_n^m les plus utilisés correspondent aux fonctions Z_{nm} en cosinus (Z_{nm}^c) sont définis comme suit :

$$\sum_i r_i^n Z_{nm}^c (x_i, y_i, z_i) = \theta_n \langle r^n \rangle O_n^m$$

où θ_n est une constante dépendant uniquement de S et de n et $\langle r^n \rangle$ signifie r^n pris en moyenne sur la configuration électronique.

L'hamiltonien retenu donné en fonction des opérateurs de Stevens est le suivant :

$$\mathcal{H}_S = \tilde{g} \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + \sum_{l=1}^2 \sum_{m=0}^l B_{2l}^{2m} O_{2l}^{2m}$$

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1)$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2} (S_+^2 + S_-^2)$$

$$O_4^0 = (35 S_z^4 - 30S(S+1) S_z^2 + 25 S^2 - 6 S(S+1) + 3 S^2(S+1)^2)$$

$$O_4^2 = \frac{1}{4} ((7 S_z^2 - S(S+1) - 5) (S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2) (7 S_z^2 - S(S+1) - 5))$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2} (S_+^4 + S_-^4)$$

B_{2l}^{2m} sont des constantes à ajuster expérimentalement

4.3.4 Diagonalisation de l'hamiltonien et niveaux d'énergie

Nous étudions tout d'abord le terme Zeeman. Dans un repère lié au réseau cristallin, dans notre cas le système d'axe défini en page 32 repère de l'association et pour une orientation quelconque du champ H , on écrit :

$$\mathcal{H}_S = g_{xx} \mu_B H_x S_x + g_{yy} \mu_B H_y S_y + g_{zz} \mu_B H_z S_z$$

g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} : composantes du tenseur g

μ_B : magnéton de Bohr

Par une rotation appropriée du système d'axe primitif, on cherche à obtenir une forme plus simple

$$\mathcal{H}_S = g \mu_B H \cdot S'_z$$

où g est une nouvelle fonction dépendant de g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} et des angles.

$$S'_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad S'_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S'_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Nous nous limitons à exposer le calcul avec $S = \frac{1}{2}$. On peut montrer qu'un tel calcul peut être généralisé pour un spin quelconque. Les formules obtenues pour $S = 1/2$ restent valables pour $S \geq 1/2$

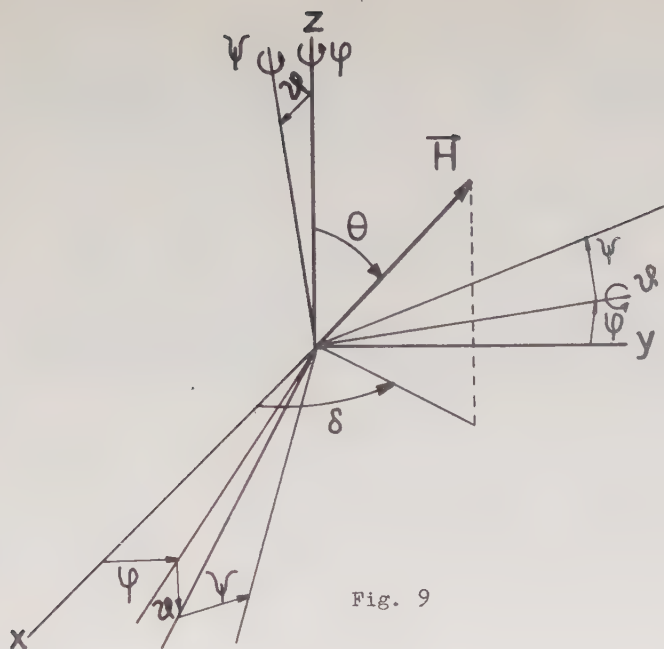


Fig. 9

Le champ H est repéré par :

$$H_x = H \cdot \sin \theta \cdot \cos \delta$$

$$H_y = H \cdot \sin \theta \cdot \sin \delta$$

$$H_z = H \cdot \cos \theta$$

La rotation du système d'axe étant définie par les angles d'Euler (ψ, δ, φ) , on a pour les transformations des matrices de Pauli, les expressions suivantes :

$$\vec{S}' = T^+ \vec{S} T$$

$$\vec{S} = T \vec{S}' T^+$$

$$\text{avec } T = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi+\psi}{2}} \cos \frac{\delta}{2} & e^{i\frac{\psi-\varphi}{2}} \sin \frac{\delta}{2} \\ -e^{i\frac{\psi-\varphi}{2}} \sin \frac{\delta}{2} & e^{-i\frac{\varphi+\psi}{2}} \cos \frac{\delta}{2} \end{pmatrix}$$

Ces expressions permettent de trouver les conditions sur les angles pour diagonaliser l'hamiltonien :

$$\sin \varphi = \frac{g_{yy}}{g_{\perp}} \sin \delta$$

$$\text{avec } g_{\perp}^2 = g_{xx}^2 \cos^2 \delta + g_{yy}^2 \sin^2 \delta$$

$$\cos \varphi = \frac{g_{xx}}{g_{\perp}} \cos \delta$$

$$\begin{aligned} \sin \delta &= \frac{g_{\perp}}{g} \sin \theta & \text{avec} & & g_{zz} = g_{\parallel} \\ \cos \delta &= \frac{g_{\perp}}{g} \cos \theta & \text{et} & & g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \\ \psi & \text{ quelconque} \end{aligned}$$

Dans le cas où g est isotrope $\varphi = \delta$, $\delta = \theta$ et ψ quoq, le nouvel axe de quantification z' est parallèle à H .

Les opérateurs de Stevens qui figurent dans le terme relatif au champ cristallin subissent des transformations; leur nouvelle expression est obtenue en faisant usage des formules suivantes, résultant du calcul précédent.

$$\begin{aligned} S_z &= \cos \delta S'_z - \frac{\sin \delta}{2} (S'_+ + S'_-) \\ S_+ &= (\cos \varphi + i \sin \varphi) \left(\sin \delta S'_z + \cos \frac{2\delta}{2} S'_+ - \sin \frac{2\delta}{2} S'_- \right) \\ S_- &= (\cos \varphi - i \sin \varphi) \left(\sin \delta S'_z + \cos \frac{2\delta}{2} S'_- - \sin \frac{2\delta}{2} S'_+ \right) \end{aligned}$$

-Niveaux d'énergie-

Les expressions des niveaux d'énergie s'obtiennent par calcul de perturbation. On admet que l'on travaille en champ magnétique élevé pour assurer un écartement suffisant entre états de façon que les états propres $|\psi\rangle = |LSJM_J\rangle \equiv |M\rangle$ soient les bonnes fonctions d'onde d'ordre zéro et que le terme du champ cristallin puisse être pris comme une perturbation du terme principal Zeeman.

Le problème se présente de la façon suivante :

$$\mathcal{H}_S = g\mu_B H \cdot S_z + \sum_{l=1}^2 \sum_{m=0}^{m=l} B_{2l}^{2m} O_{2l}^{2m} \quad (J = S)$$

On pose $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_p$

$$\mathcal{H}_0 = g\mu_B H \cdot S_z \quad \mathcal{H}_p = \sum_{l=1}^2 \sum_{m=0}^{m=l} B_{2l}^{2m} O_{2l}^{2m}$$

$$\mathcal{H}_0 |\psi\rangle = E^0 |\psi\rangle$$

$$\text{avec } E_M^0 = g\mu_B H M$$

$|\psi\rangle$ fonctions d'onde résultant de la résolution du problème à potentiel central

On obtient au 3e ordre de perturbation les niveaux d'énergie par la formule habituelle :

$$E_M = E_M^0 + \langle M | \mathcal{H}_p | M \rangle - \sum_{M' \neq M} \frac{\langle M | \mathcal{H}_p | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H}_p | M \rangle}{(E_M^0 - E_{M'}^0)} + \sum_{\substack{M' \neq M \\ M'' \neq M}} \frac{\langle M | \mathcal{H}_p | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H}_p | M'' \rangle \langle M'' | \mathcal{H}_p | M \rangle}{(E_M^0 - E_{M'}^0)(E_M^0 - E_{M''}^0)} - \langle M | \mathcal{H}_p | M \rangle \sum_{M' \neq M} \frac{\langle M | \mathcal{H}_p | M' \rangle \langle M' | \mathcal{H}_p | M \rangle}{(E_M^0 - E_{M'}^0)^2}$$

Pour comparer avec les résultats expérimentaux, il s'agit de trouver les valeurs du champ H auxquelles les transitions d'énergie $\hbar\omega = \text{cte}$ ont lieu. Il faut faire usage de la règle de sélection $\Delta M_J = \pm 1$ et calculer $E_M - E_{(M-1)}$. ($J = S$, ici)

$$\begin{aligned} H_{(M-(M-1))} &= H_0 - (M - \frac{1}{2}) \left\{ D(3 \cos^2 \theta - 1) - 3E(\cos^2 \theta - 1) \cos 2\varphi \right\} \\ &+ \left\{ (D - E \cos 2\varphi)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + (E \sin 2\varphi)^2 \sin^2 \theta \right\} \frac{1}{2H^2} [4S(S+1) - 24M(M-1) - 9] \\ &- \left\{ [D \sin^2 \theta + E \cos 2\varphi(1 + \cos^2 \theta)]^2 + 4(E \cos \theta \sin 2\varphi)^2 \right\} \frac{1}{8H^2} [2S(S+1) - 6M(M-1) - 3] \\ &- B_4^0 \left[\frac{1}{4}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)(M - \frac{1}{2})(35(2M^2 - 2M + 1) + 25 - 30S(S+1)) \right] \\ &+ B_4^2 \left[\frac{1}{4}(7 \cos^4 \theta - 8 \cos^2 \theta + 1) \cos 2\varphi (M - \frac{1}{2})(35(2M^2 - 2M + 1) + 25 - 30S(S+1)) \right] \\ &- B_4^4 \left[2(1 - 2 \cos^2 \theta + \cos^4 \theta)(\cos^4 \varphi - \cos^2 \varphi + \frac{1}{8})(M - \frac{1}{2})(35(2M^2 - 2M + 1) + 25 - 30S(S+1)) \right] \end{aligned}$$

$$\text{où } 3B_2^0 = D \quad B_2^2 = E \quad H_0 = \frac{\hbar \nu}{g \cdot \mu_B}$$

θ : angle polaire φ : azimut

Les termes en B_2^0 et B_2^2 sont ici calculés jusqu'au 2e ordre de perturbation, ceux en B_4 sont pris au 1er ordre seulement. Le calcul des termes B_2^0 et B_2^2 au 3e ordre de perturbation n'a pas été fait pour des angles θ et φ quelconques étant donné la complexité des expressions, il a toutefois été mené à bien dans les cas particuliers qui nous intéressaient $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ et 90° et les φ appropriés.

4.4 Identification des spectres de $KI(Eu^{2+})$ et discussion.

L'identification des spectres a été laborieuse, elle fut simplifiée par la mesure des spectres dans la bande Q (*). Ainsi nous avons pu constater que l'effet des termes de 2e ordre était négligeable pour $H_0 // [100]$ le spectre étant identique à celui obtenu dans la bande X. Par contre, les effets de 2e ordre ont une influence mesurable pour $H_0 // [110]$. La grandeur et le sens des déplacements relatifs ont permis l'identification de quelques groupes distincts.

Nous avons pu mesurer et identifier 11 positions de groupes réparties comme suit :

$$\begin{array}{lll} 6 & \text{avec} & \theta = 90^\circ & H_0 // [100] \\ 2 & \text{avec} & \theta = 0^\circ & \\ 3 & \text{avec} & \theta = 90^\circ & H_0 // [110] \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 6 \\ 2 \\ 3 \end{array}} \right\}$$

Le spectre $\theta = 60^\circ$ est inutilisable, la plupart de ses groupes s'accumulant au même endroit. Nous représentons ici les 11 équations qui nous permettent d'adapter les 7 paramètres de l'hamiltonien. (voir page suivante)

Comme on peut le voir, on a dû tenir compte d'un g anisotrope en introduisant $H_{0//}$ et $H_{0\perp}$ dans les équations. De plus nous avons pris $B_2^0 > 0$. Sur la base de ces hypothèses, on a pu réduire l'écart entre les valeurs mesurées et calculées pour toutes les positions identifiées à moins de 1%, soit un écart en champ magnétique de 30 Gauss au maximum.

Nos résultats sont présentés sur un graphique (fig. 10) où l'on peut apprécier la correspondance entre les positions des groupes mesurées et celles calculées. Sur les deux enregistrements nous avons reporté les valeurs des groupes calculées (fig 11 et 12), on constate ainsi que les résultats théoriques représentent de manière satisfaisante l'allure des spectres obtenus et confirment ainsi le modèle proposé.

(*) Mesures effectuées par M. Dupraz de l'Institut de physique de Genève que nous tenons à remercier.

$H_0 // [100]$

$\theta = 90^\circ$

en Gauss

$$5215,7 = H_{0\perp} + 3(D-3E) + 24 \frac{(D+E)^2}{8H^*} + 150(-3B_4^0 + B_4^2 - B_4^4)$$

$$4949,8 = H_{0\perp} + 2(D-3E) - 6 \frac{(D+E)^2}{8H^*} - 75(-3B_4^0 + B_4^2 - B_4^4)$$

$$4267,5 = H_{0\perp} + (D-3E) - 24 \frac{(D+E)^2}{8H^*} - 90(-3B_4^0 + B_4^2 - B_4^4)$$

$$2435,8 = H_{0\perp} - (D-3E) - 24 \frac{(D+E)^2}{8H^*} + 90(-3B_4^0 + B_4^2 - B_4^4)$$

$$1756,9 = H_{0\perp} - 2(D-3E) - 6 \frac{(D+E)^2}{8H^*} + 75(-3B_4^0 + B_4^2 - B_4^4)$$

$$1503,9 = H_{0\perp} - 3(D-3E) + 24 \frac{(D+E)^2}{8H^*} - 150(-3B_4^0 + B_4^2 - B_4^4)$$

$H_0 // [110]$

$\theta = 0^\circ$

$$2118,8 = H_{0//} - 6D + 12 \frac{E^2}{H^*} + O^{(3)}(D,E) + 150(-8B_4^0)$$

$$2336,9 = H_{0//} - 4D - 3 \frac{E^2}{H^*} + O^{(3)}(D,E) - 75(-8B_4^0)$$

$\theta = 90^\circ$

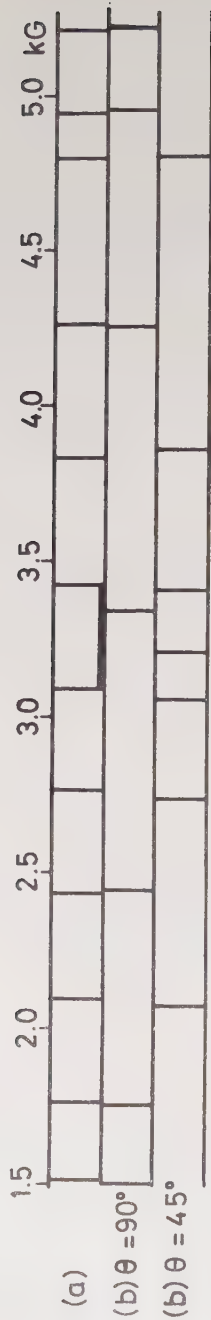
$$2975,7 = H_{0\perp} + (D+3E) - 24 \frac{(D+E)^2}{8H^*} + O^{(3)}(D,E) - 90(-3B_4^0 - B_4^2 - B_4^4)$$

$$3817,4 = H_{0\perp} - 2(D+3E) - 6 \frac{(D+E)^2}{8H^*} + O^{(3)}(D,E) + 75(-3B_4^0 - B_4^2 - B_4^4)$$

$$4150,3 = H_{0\perp} - 3(D+3E) + 24 \frac{(D+E)^2}{8H^*} + O^{(3)}(D,E) - 150(-3B_4^0 - B_4^2 - B_4^4)$$

KI : Eu^{2+}

$H_0 \parallel [100]$



$H_0 \parallel [110]$



H 50 Gauss

(a) Spectres mesurés

(b) Spectres calculés

┐ Groupes non-séparables

Fig.10

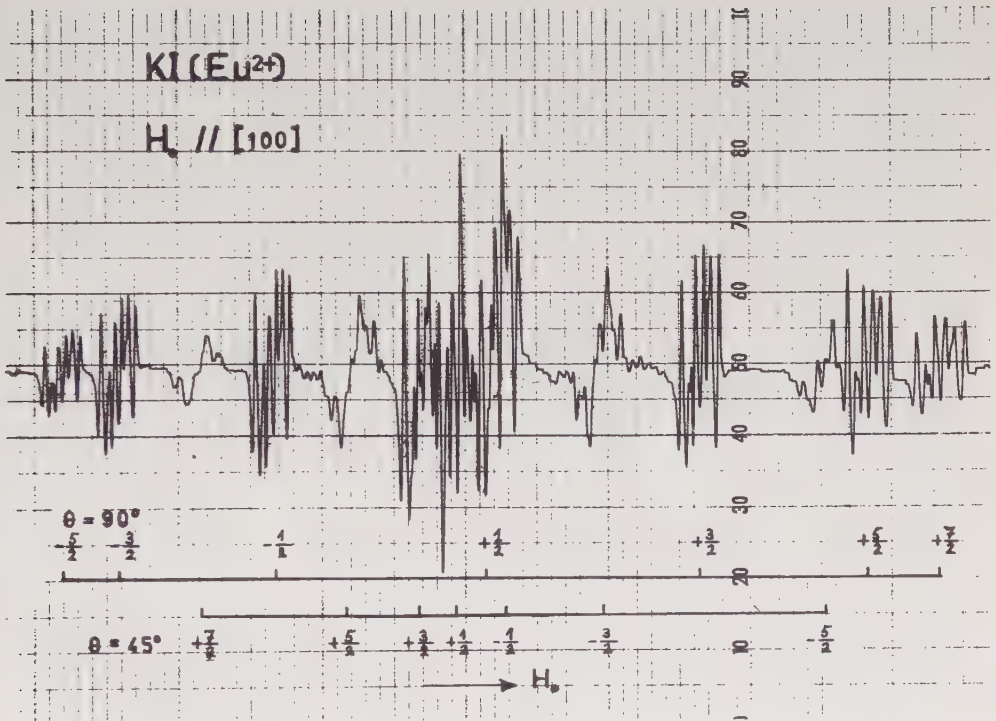


Fig. 11

KI (Eu²⁺) trempé $H_0 // [100]$ $\nu_m = 100 \text{ kHz}$ $2 H_m = 3 \text{ Gauss}$ Lock-in $\tau = 1 \text{ s}$ 20°C

Orientation par rotation de l'aimant

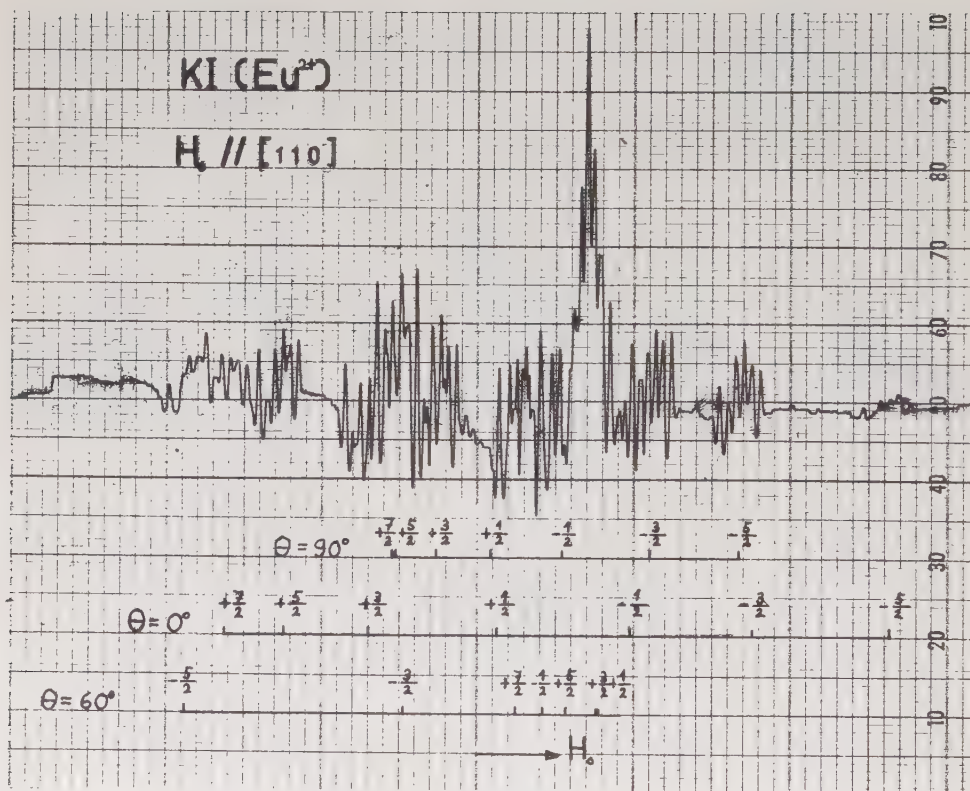


Fig. 12

$KI (Eu^{2+})$ trempé

$H_0 // [110]$

$\gamma_m = 100 \text{ kHz}$ $2 H_m = 3 \text{ Gauss}$

Les valeurs des 7 paramètres sont données dans le tableau suivant :

$$\begin{aligned}
 g_{\perp} &= 1,995 \pm 0,002 \\
 g_{\parallel} &= 2,009 \pm 0,010 \\
 3 B_2^0 &= D = 235 \pm 3 \text{ Gauss} \\
 B_2^2 &= E = -162 \pm 3 \text{ Gauss} \\
 B_4^0 &= -0,05 \pm 0,02 \text{ Gauss} \\
 B_4^2 &= -1,2 \pm 0,2 \text{ Gauss} \\
 B_4^4 &= 1,0 \pm 0,4 \text{ Gauss}
 \end{aligned}$$

Les erreurs indiquées tiennent compte de la fluctuation que l'on peut apporter à chaque paramètre sans que les résultats soient changés. Les erreurs expérimentales sur la détermination des 11 positions mesurées sont plus faibles que les écarts résultant de l'adaptation.

Discussion

Les résultats quantitatifs obtenus sont loin d'être parfaits, la difficulté réside dans l'analyse du spectre $H_0 // [110]$ et la mauvaise convergence du calcul de perturbation pour certains groupes de raies dans les cas $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$. Nous en sommes restés là dans notre analyse, mais il est possible qu'un calcul plus poussé fait sur ordinateur diminuerait les écarts et augmenterait encore la précision.

Ces difficultés se reflètent dans les résultats obtenus pour $g_{\parallel}$ qui est très imprécis et devrait ne pas s'éloigner autant de $g_{\perp}$ qui est très proche du g isotrope trouvé dans d'autres cas (16) (17).

Les prévisions théoriques concernant les intensités relatives des raies ne peuvent pas être contrôlées directement sur l'amplitude des dérivées enregistrées. Sur l'enregistrement $H_0 // [100]$, le spectre $\theta = 45^\circ$ est constitué de groupes de raies mal résolues, les 8 composantes avec $\theta = 45^\circ$ ne s'ajoutent pas parfaitement.

Nous expliquons cette anomalie par la structure mosaïque de notre échantillon; avec les fortes concentrations en impuretés nécessaires, il est difficile d'obtenir un monocristal homogène : nos échantillons sont plutôt constitués par quelques monocristaux d'axes légèrement décalés. En tenant compte d'un décalage de 1° , on peut expliquer la non-juxtaposition des 8 composantes $\theta = 45^\circ$. Le terme principal D de l'hamiltonien varie comme $(3 \cos^2 \theta - 1)$ et provoque des déplacements relatifs de l'ordre de 10 à 20 Gauss pour θ voisin de 45° , tandis que pour $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$ ce même facteur varie très peu.

En conclusion nous pouvons dire que les résultats obtenus confirment bien le modèle proposé : les spectres de résonance paramagnétique des ions Eu^{2+} résultent d'une déformation locale du champ cristallin de symétrie C_{2v} , attribuée à l'association des ions Eu^{2+} avec les lacunes cationiques en position de plus proches voisins.

4.5 Spectre de $\text{CsI}(\text{Eu}^{2+})$

Un cristal de $\text{CsI}(\text{Eu}^{2+})$ a été préparé par nivellement par zone. Nous espérons mettre aussi en évidence des associations ; les mesures de RPE effectuées à la température ambiante nous placent devant les mêmes résultats que ceux obtenus avec Mn^{2+} : l'enregistrement comprend une grande raie unique qui s'interprète par la prépondérance des agrégats de Eu^{2+} accumulés au voisinage des dislocations (fig 13). Nous voyons qu'à la grande raie se superpose une dentelure de structure hyperfine.- Le cristal est orienté selon une direction quelconque dans le champ magnétique.- Nous pouvons donc admettre qu'un faible pourcentage de Eu^{2+} se trouve associé aux lacunes cationiques.

La concentration calculée à partir du spectre de résonance est de 120 ppm. On admet que le 10% environ est associé, soit une concentration de 12 ppm en associations.

Les ions Eu^{2+} ne sont pas suffisamment grands par rapport aux ions Cs^+ pour être immobilisés en grande quantité sous forme d'associations Eu^{2+} - lacune cationique. La concentration de 12ppm est une limite, elle correspond à la limite de solubilité. Tous les ions Eu^{2+} mis en supplément forment des agrégats, nous avons déjà fait cette constatation ailleurs (2).

Un parallèle avec les résultats de la luminescence est possible. Toutefois, il convient d'être prudent, les concentrations en impuretés des cristaux mesurés sont de l'ordre de 1 à 50 ppm en luminescence et de 50 à 1000 ppm en résonance paramagnétique électronique.

Nous n'avons pas de renseignements sur l'influence des agrégats sur l'émission de la composante λ_1 (4300 Å). Aux faibles concentrations les agrégats sont peu nombreux et seules les associations ont une influence sur l'intensité de la lumière émise. Des mesures récentes de luminescence (19) ont montré que pour CsI doté en Sr^{2+} de 30 à 300 ppm l'intensité augmentait de 3,5 environ. Il est vraisemblable qu'en poursuivant ces mesures d'intensité pour des concentrations croissantes on arrive à une intensité limite correspondant à la solubilité limite des Sr^{2+} associés.

Sur la base de mesures préliminaires de luminescence faites avec CsI (Eu^{2+}), il est plausible de penser que le mécanisme évoqué pour CsI (Sr^{2+}) reste le même. Ainsi la concentration limite de 12 ppm d' Eu^{2+} associés évaluée par R.P.E. est suffisante pour influencer l'émission lumineuse. Il est admis que lors de la création des paires électron-trou, les électrons restent trappés à l'endroit des associations. On estime à $2,5 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$ (20) le nombre des paires stockées après une irradiation β ce qui correspondrait au 40% des associations détectées dans CsI (Eu^{2+}).

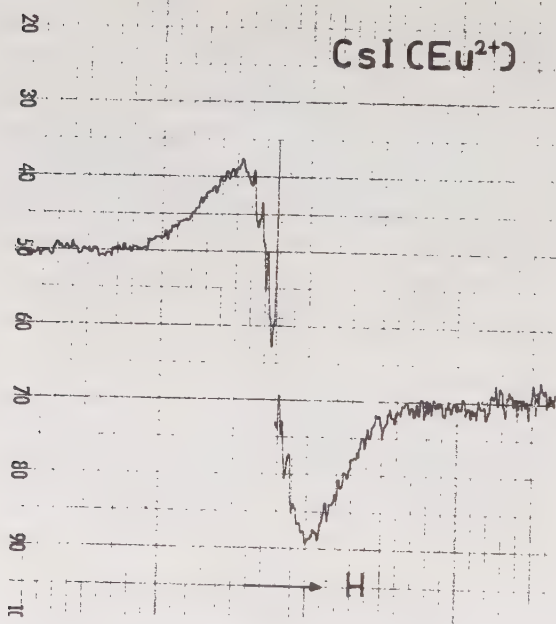


Fig. 13

CsI (Eu^{2+}) N.Z.

-orientation : quelconque

$$\gamma_m = 100 \text{ kHz}$$

$$2H_m = 3 \text{ Gauss}$$

$$\gamma_o = 9254,5 \text{ MHz}$$

$$\text{Lock-in } \tau = 1 \text{ s}$$

$$\epsilon_{\text{eff}} = 2,025 \pm 0,010$$

$$\Delta H_{\text{p.t.p.}} = 300 \pm 20 \text{ Gauss}$$

Chapitre 5.- Migrations détectées par R.P.E.

Dans ce chapitre, nous montrons comment la résonance paramagnétique électronique peut mettre en évidence la migration des associations et rendre compte de la migration d'électrons libérés dans le cristal par irradiation X.

5.1 Migration des associations

5.1.1 Spectres de NaCl (Mn^{2+}) et de KI (Eu^{2+})

Un premier exemple d'une migration d'associations nous est fourni par le cristal de NaCl (Mn^{2+}). Nous avons déjà présenté le spectre obtenu à partir du cristal trempé (voir page 25 et fig 5). La trempe pratiquée dans ce cas est la suivante : le cristal est placé dans une éprouvette de quartz scellée sous vide, laquelle est ensuite portée à $500^{\circ}C$ env. pendant un jour, puis refroidie brusquement dans un bain de CCl_4 à la température ordinaire. Si un tel cristal est laissé pendant trois semaines à la température ordinaire et remesuré ensuite en RPE, il présente le spectre de la figure 14. On distingue par rapport à l'enregistrement du cristal trempé une diminution de l'intensité (de 50%) des raies de la structure hyperfine au profit d'une grande raie qui apparaît. Nous avons déjà signalé dans le chapitre 3 quelles étaient les interprétations des différents spectres. Nous en concluons que les Mn^{2+} après une trempe à $500^{\circ}C$ sont pour la plupart associés avec les lacunes cationiques en position de plus proches voisins et de deuxièmes plus proches voisins. Après trois semaines, la majorité des associations ont migré au voisinage de dislocations pour former des agrégats. Il est à noter que la situation est réversible, en trempant le cristal à nouveau, on réobtient une répartition homogène des associations.

Un autre exemple nous est donné par un cristal de KI (Eu^{2+}). Préparé par nivellement par zone, il a été mesuré en RPE cinq mois plus tard. Le spectre obtenu est représenté en figure 15. Il a été remesuré le lendemain dans les mêmes conditions de RPE (voir fig 16) après avoir subi le traitement thermique suivant : le cristal est placé dans une étuve à $120^{\circ}C$ environ pendant 2h ; il est sorti et refroidi à la température ambiante sur une plaque de verre.

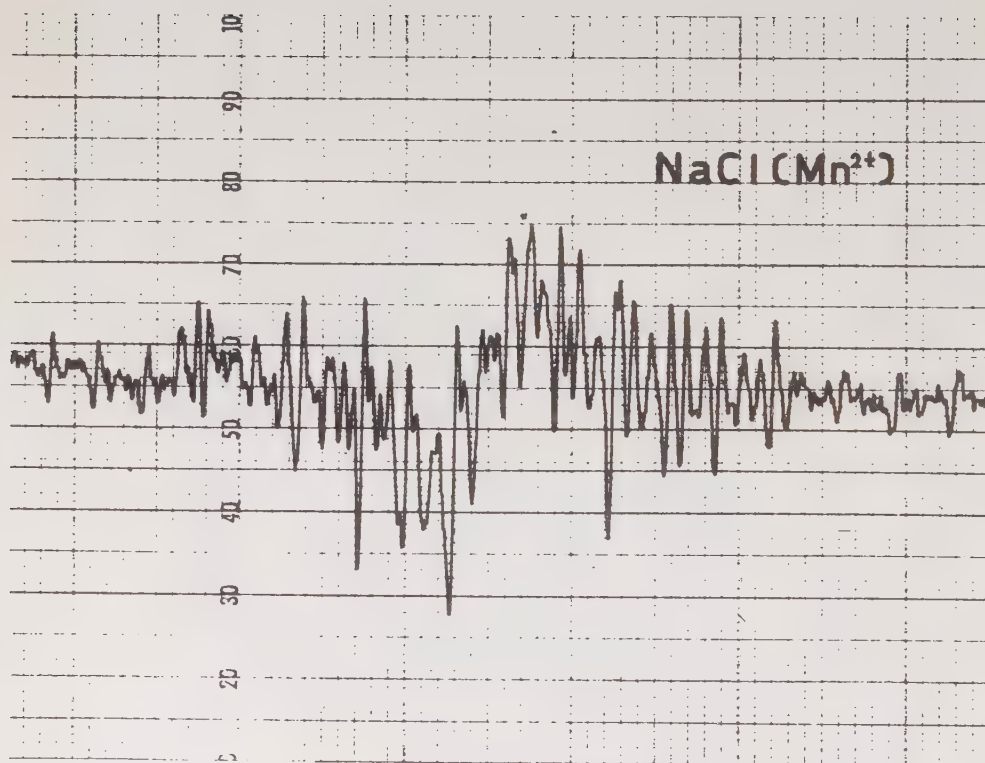


Fig. 14

NaCl (Mn²⁺) trempé
 remesuré après 3 semaines
 comparer avec fig. 5

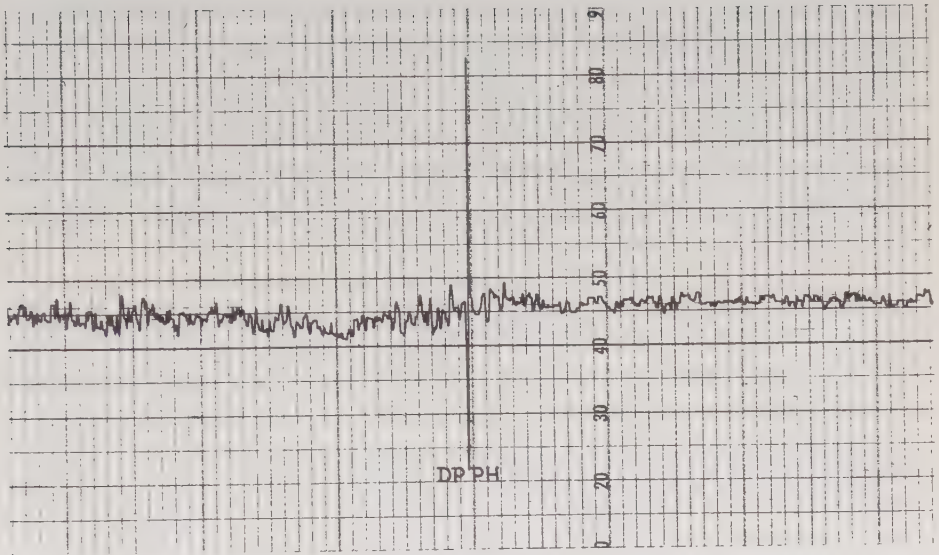


Fig. 15 KI (Eu^{2+}) préparé par nivellement par zone,
mesuré cinq mois plus tard

$H_0 // [100]$, 20°C , $\gamma_m = 100\text{kHz}$, $2H_m = 3\text{ Gauss}$

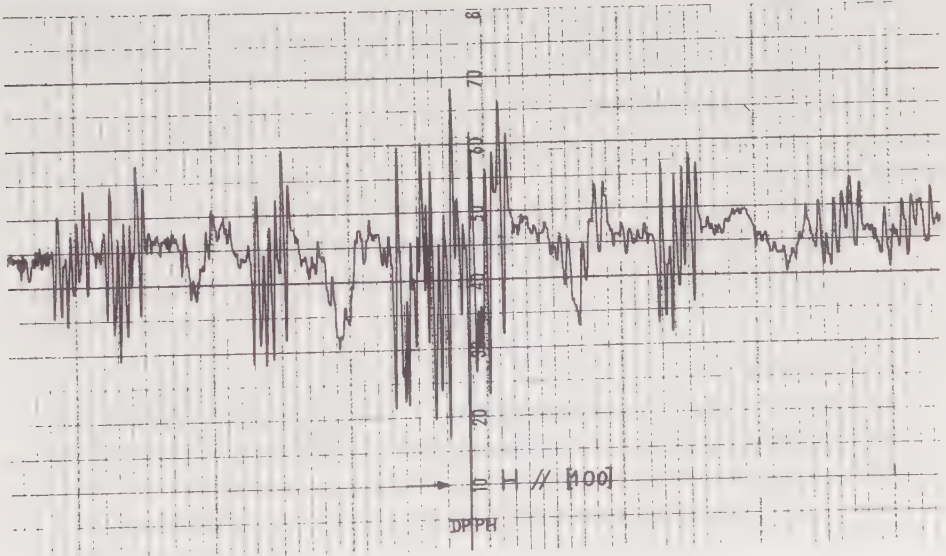


Fig. 16 KI (Eu^{2+}) mesuré immédiatement après la trempe
conditions P.P.R. identiques à celles de fig.15

Il est à remarquer qu'un cristal de $KI(Eu^{2+})$ venant d'être préparé par nivellement par zone présente un spectre de structure hyperfine bien résolu identique à ceux obtenus après une trempe, la situation est donc réversible. Nos conclusions sont les mêmes que celles évoquées dans le cas du $NaCl(Mn^{2+})$. Ici l'augmentation de l'intensité du spectre de structure hyperfine est importante (facteur 5) étant donné les cinq mois de migration des associations.

5.1.2 Conductibilité ionique et résonance paramagnétique

Les associations ions divalents lacunes cationiques peuvent être mises en évidence par des mesures de conductibilité ionique en fonction de la température. Des mesures effectuées dans notre institut (21) avec $KI(Sr^{2+})$ et $KI(Mg^{2+})$ montrent que les associations manifestent leur existence par la présence de 4 domaines caractéristiques dans les graphes $\log \zeta = f(T^{-1})$

- a) Le domaine intrinsèque I lié aux paires de Schottky et à la migration des lacunes.
- b) Le domaine extrinsèque II conditionné par la migration des lacunes
- c) Le domaine extrinsèque III dominé par le phénomène d'association ion²⁺-lacune cationique.
- d) Le domaine erratique IV où prédominent les effets de surface, de polarisation etc.

Récemment, M.C.Nadler a mesuré la conductibilité ionique de $KI(Mn^{2+})$. Avec un tel cristal, il fut impossible de distinguer les 4 domaines linéaires caractéristiques. On en conclut qu'il n'y a pas formation d'associations. Ce résultat confirme celui obtenu par résonance paramagnétique : formation d'agrégats quel que soit le traitement thermique que l'on fait subir au cristal.

Pour obtenir une bonne reproductibilité, dans le domaine IV surtout, des mesures de conductibilité, il est nécessaire de procéder à un traitement thermique des cristaux à mesurer ($500^{\circ}C$ puis refroidissement en 10 h).

Ces conditions correspondent à celles des cristaux étudiés en résonance. Les monocristaux préparés par nivellement par zone subissent le même traitement. Si on se reporte aux résultats de RPE de KI (Eu^{2+}) et par extension aux cristaux pour lesquels la formation des associations est prouvée (KI (Sr^{2+}), KI (Mg^{2+})), on peut affirmer que la reproductibilité des mesures de conductibilité est assurée par la dissolution des agrégats.

5.1.3 Structure hyperfine et luminescence

Nous avons déjà signalé l'interdépendance entre l'intensité de la composante δ_1 (4300 Å) et la concentration des ions divalents (v. page 51). Un autre fait connu est l'augmentation de l'intensité de δ_1 par trempe du cristal doté. Une mesure dans ce sens a été effectuée avec CsI (Sr^{2+}) ($c=300$ ppm) (19). Aucune mesure semblable n'a été faite avec KI doté en impuretés divalentes.

L'accroissement de la concentration en paires de Schottky immobilisées par trempe n'est pas le mécanisme prépondérant à retenir pour expliquer l'augmentation de l'intensité de δ_1 (19). La vitesse de recombinaison des paires de Schottky est certainement plus grande que la vitesse de formation des associations. Cette dernière a été calculée dans le cas du NaCl (Ni^{2+}) (22). Il est montré que les associations se créent en 3.10^{-3} s. Ce résultat signifie que les trempes les plus rapides réalisables ne permettent pas de congeler les lacunes cationiques isolées, ni de stabiliser les paires de Schottky. D'autre part, les mesures de conductibilité ionique et nos propres mesures montrent qu'à 20°C aucune lacune cationique n'est libre mais qu'elles sont associées aux impuretés divalentes. Elles restent associées au-dessous de 20°C où est mesuré δ_1 à plus forte raison. Nous sommes donc tentés de mettre en parallèle l'augmentation de la structure hyperfine et celle de l'intensité de la luminescence de δ_1 puisque les deux phénomènes sont liés à l'accroissement de la concentration des associations par trempe des cristaux dotés.

5.2 KI (Eu^{2+}) irradié par rayons X

Nous avons effectué en plusieurs étapes des mesures de RPE à la température de N_2 liquide. Un cristal fraîchement trempé est mesuré à basse température une première fois. Ensuite, le spectromètre restant en fonctionnement et tous les paramètres étant fixés une fois pour toutes, nous soumettons l'échantillon placé dans la cavité à une irradiation X (voir dispositif d'irradiation fig 4). Nous mesurons le spectre RPE après l'irradiation, le cristal étant toujours maintenu à la température de N_2 liquide. Puis nous réchauffons la cavité en la sortant du dewar à 20°C et nous remesurons le spectre à la température de N_2 liquide.

Nous avons répété ce programme deux fois et détecté dans chaque cas une diminution de l'intensité des raies de structure hyperfine du cristal irradié et un retour à l'intensité des raies initiales après réchauffement. Malheureusement, nous n'avons pas constaté de déplacement de raies ou l'apparition d'un nouveau spectre qui suggéreraient une interprétation des centres créés par irradiation.

Nous concluons de ces mesures qu'une certaine quantité d'associations se transforme et ne participe plus au spectre RPE, mais nos enregistrements ne nous révèlent pas ce que deviennent ces associations.

Nous donnons les résultats dans le tableau IV suivant, où les intensités moyennes des spectres sont exprimées en % des intensités des raies du spectre mesuré avant l'irradiation.

T A B L E A U IV

Conditions d'irradiation	Intensité des spectres de S.H.F. (temp. N_2 liq.)		
	Avant irradiation (réf.)	Après irradiation	Après réchauf.
130kV-1,5mA durée 8h30	100	52	-
100kV-1mA durée 6h30	100	50	86

Les conditions d'enregistrement ne restant pas parfaitement identiques d'une mesure à l'autre, nous avons déterminé le rapport signal sur bruit (S/B) des groupes de raies. Ensuite, nous avons comparé les rapports S/B des groupes correspondants et effectué la moyenne. Pour toutes ces mesures l'orientation du cristal était fixée avec $H_0 // [100]$.

Discussion

Ce résultat est conforme aux hypothèses faites en luminescence, Il a été suggéré que lors d'une irradiation l'électron - d'une paire électron-trou créée - vient se piéger au voisinage d'une association formant un autre centre coloré du type Z (5).

La diminution de l'intensité du spectre de structure hyperfine peut s'interpréter de différentes manières. Un électron libéré par irradiation dans le cristal vient graviter autour de l'association formant un centre Z et disparaît lors de la recombinaison radiative provoquée par le réchauffement du cristal reconstituant la situation de départ. L'interaction entre les spins de l'électron piégé et des électrons 4f de Eu^{2+} serait suffisamment forte pour perturber le paramagnétisme des ions Eu^{2+} participant à la formation de centres Z et elle réduirait le nombre des Eu^{2+} donnant lieu au spectre de RPE observé. Le centre Z ainsi formé correspond au modèle proposé par Pick pour le centre Z_1 (23) (voir II fig 17). Lidiard (24) a montré la possibilité de formation d'un centre Z_2 correspondant au modèle évoqué ci-dessus et qui pourrait être responsable de la bande d'absorption Z_4 située dans l'infrarouge.

La formation d'un centre Z du type Z_1 de Seitz (25) (v. I fig.17) nous paraît possible mais moins probable étant donné que la lacune cationique doit s'éloigner du ion divalent piégeant l'électron. L'association serait reformée après la recombinaison d'un trou avec l'électron et la migration de la lacune cationique. Cette dernière aurait lieu pendant le réchauffement.

Les modèles retenus comprennent uniquement un ion divalent une lacune cationique et un électron, ce sont ces éléments qui nous paraissent en relation la plus directe avec les associations mesurées en RPE. Mais tant que nous n'obtiendrons pas un nouveau spectre RPE bien défini, nous ne pourrons pas trancher entre les différentes possibilités.

Les modèles du type III (voir fig 17) comprennent tous un ion divalent une lacune cationique et un centre F (une lacune anionique et un électron). Les centres Z_1 trouvés par Bushnell (26) dans KCl (Ca^{2+}) et KCl (Sr^{2+}) au moyen de l'ENDOR ne nous paraissent pas devoir être retenus. La raison principale est que pour observer les Z_1 , les cristaux sont très fortement dotés en centres F initialement (par additivité par exemple), il n'est alors pas surprenant de voir ces centres F entrer dans le modèle du centre Z_1 observé. Dans notre cas, les cristaux mesurés sont placés dans des conditions très différentes. Ils sont irradiés (soit par rayons X, soit par β (Sr^{90}), soit par UV) à la température de N_2 liquide (quelques fois à la température de N_2 solide). Or, on sait que les centres F sont créés difficilement à basses températures dans le cas de KI(Eu^{2+}) et n'ont pas été observés dans CsI dans ces conditions((27) et (28)).

En résumé, cette discussion nous conduit à envisager dans nos cristaux la formation de centres Z selon les modèles Z_1 de Pick et Z_1 de Seitz. Les modèles Z_1 de Bushnell et les centres Z_3 , encore non-identifiés (29), invoqués pour expliquer la capture de l'électron dans CsI (Sr^{2+}) ((20) page 52) ne paraissent pas devoir être retenus.

Modèles proposés pour les centres Z

+	-	+	-	+
-	# ^e	-	+	-
+	-	+	-	+
-	+	-	+	-

I. Seitz Z_1
 Pick Z_2

-	+	-	+	-
+	-	+	-	+
-	#	-	+	-
+	-	+	-	+

II. Pick Z_1

+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	+
+	-	#	-	^e	+
-	+	-	+	-	+
+	-	+	-	+	-

+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
-	#	-	+	^e	-	+	-	+	-
+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
-	+	-	+	-	#	-	+	-	^e
+	-	+	-	+	-	+	-	+	-

III. Seitz Z_2

Bushnell Z_1

Chapitre 6. Etude des V_K .

6.1 Introduction

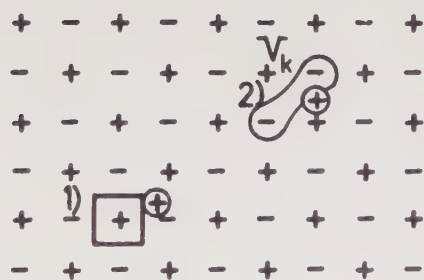
Dans les chapitres précédents nous avons recherché les caractéristiques des pièges à électrons sans nous préoccuper des trous. Lors d'une irradiation, l'électron est arraché d'une bande, en général de la bande de valence liée aux électrons des anions. Il abandonne la bande en laissant une lacune d'électron caractérisée par le trou. La stabilité du trou n'est réalisée qu'aux basses températures, température de N_2 liquide pour certains cristaux, température de He liquide pour d'autres. Sa structure la plus stable n'est pas comme on pourrait le penser tout d'abord la structure antimorphe du centré F - trou gravitant autour d'une lacune cationique - mais elle est conditionnée par la formation de la molécule-ion Cl_2^- dans le cas de KCl par exemple, c'est-à-dire que le trou gravite autour de deux anions rapprochés. (fig 18)

Les centres V_K ont été étudiés en absorption (30). Ils montrent des bandes d'absorption dans l'ultraviolet et quelques unes dans l'infrarouge. Ces bandes se situent donc en général de part et d'autre des bandes d'absorption relatives aux centres F, situées dans le visible. De ces travaux sont résultés de nombreux modèles hypothétiques. Le premier modèle sûr a été établi par W. Känzig qui étudia les spectres de résonance relatifs aux cristaux de KCl, NaCl, KBr, LiF pour ne citer que les premiers étudiés (31). Dans chaque cas, il aboutit aux mêmes conclusions, les résultats de RPE s'expliquent par la formation de la molécule-ion, baptisée V_K par la suite.

Il résulte de ces travaux les faits remarquables suivants :

- a) Les V_K ont un état fondamental stable. Les spectres de résonance dépendent essentiellement de la nature des anions, très peu de la nature des cations, des distances interréticulaires et du champ cristallin (29).
- b) L'adjonction d'impuretés comme Tl^+ , Ag^+ , NO_3^- etc réputés capteurs d'électrons provoque l'augmentation de la concentration des V_K d'un facteur 1000. Les spectres sont indépendants de la nature de ces impuretés (31).

Modèles pour les trous



1) Antimorphe du centre F

2) V_k - trou autopiégé-

Fig.18

c) Les centres V_K ne sont stables qu'à basse température. La température critique de disparition des V_K n'est pas la même pour des cristaux comportant des anions identiques et des cations différents et elle varie suivant le degré de purification des cristaux et la nature des impuretés (30).

6.2 Résultats expérimentaux

Nous avons préparé spécialement des cristaux de $KI(Tl^+)$, $RbI(Tl^+)$ et $CsI(Tl^+)$ pour détecter les V_K . Le ion Tl^+ permet d'obtenir de fortes concentrations de V_K et le choix des trois hôtes nous permet d'établir des comparaisons. Les irradiations et les mesures de RPE ont été effectuées à 77°K pour $KI(Tl^+)$ et $RbI(Tl^+)$ et à 57°K pour $CsI(Tl^+)$.

D'une part, le calcul de l'absorption des rayons X nous montre qu'il est indispensable étant donné les ions de Z élevés d'irradier avec une tension élevée (150 kV) . D'autre part, notre système de cavité ne permet pas une irradiation du cristal hors de la cavité (fig 4). Les rayons X doivent avant d'atteindre le cristal passer à travers un dewar (3mm pyrex), l'enceinte de pyrex (1,5mm) contenant le gaz d'échange et la cavité (1,5mm d'araldite et 20μ d'Au). Ces constatations ont fixé les conditions d'irradiation à 100-150 kV et 1,5-2mA avec le tube Philips "Mod 150/Be" PV7253/00. La distance anti-cathode cristal est de 7cm. Le courant est limité par le générateur électrostatique Sames(K150-2) employé comme source H.T.

6.2.1 Spectres de Cl_2^- dans $KCl(Tl^+)$ et de I_2^- dans $KI(Tl^+)$

Le spectre de Cl_2^- dans $KCl(Tl^+)$ est l'un des premiers à avoir été mesuré (31). Vu la grande difficulté d'interprétation, les premiers résultats relatifs à I_2^- n'ont été publiés que récemment (32). Ce travail présente le spectre de I_2^- obtenu avec un cristal mixte de $KCl:KI$ dans des conditions d'irradiation assez surprenantes. Un spectre similaire a été détecté plus tard avec $KI(Tl^+)$ (33).

Nous avons nous-même entrepris de mesurer ces spectres pour examiner les différences entre Cl_2^- et I_2^- et pour fixer les conditions d'irradiation et de détection convenables. Le but est d'obtenir un spectre I_2^- de référence pour les mesures effectuées avec d'autres cristaux.

Les figures 19 et 20 présentent les enregistrements de $\text{KCl}(\text{Ti}^+)$ et de $\text{KI}(\text{Ti}^+)$. Comme l'ont montré T.G.Castner et W.Känzig (31) le spectre de Cl_2^- se laisse interpréter par l'hamiltonien de spin

$$\mathcal{H}_S = \tilde{g} \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} + \tilde{A} \vec{I} \cdot \vec{S}$$

Le terme de structure hyperfine est pris jusqu'au 2e ordre de perturbation en négligeant certains termes non-diagonaux ($\text{I}_y \text{S}_y$ et $\text{I}_x \text{S}_x$, petits dans le cas de Cl_2^-). Le calcul est mené dans la représentation $|m_S m_I\rangle$ avec $m_S = \pm \frac{1}{2}$ et $m_I = m_{I_1} + m_{I_2}$ ($I_1 = I_2 = \frac{3}{2}$) relatif aux noyaux 1 et 2 de Cl_2^- ; il rend compte des spectres de 7 raies ($=2I+1$) obtenus pour différentes orientations (θ diff.) et il explique les effets isotopiques.

Dans le cas de I_2^- , le calcul précédent n'est plus suffisant. Il est nécessaire de prendre en considération tous les termes non-diagonaux de l'hamiltonien pour rendre compte des 11 groupes de raies ($2(I_1+I_2)+1 = 11, I_1=I_2 = \frac{5}{2}$). B.Boesman et D.Schoemacker (32) ont calculé les niveaux d'énergie dans la représentation $|m_S m_{I_1} m_{I_2}\rangle$; mais, on aboutit aux mêmes résultats en envisageant la représentation couplée $|S m_S I m_I\rangle$ où $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ avec $I = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1, \dots, I_1 - I_2$.

La complexité des spectres de I_2^- relativement à Cl_2^- s'explique qualitativement (v.Tab. V). Pour I_2^- nous n'avons pas de spectres supplémentaires dûs à la présence de plusieurs isotopes, mais nous enregistrons pour chaque spectre 11 groupes de raies, au lieu de 11 raies d'intensité relative 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 comme cela serait le cas si les effets de 2e ordre étaient aussi peu importants que pour les Cl_2^- . On s'attend à un spectre plus étalé avec I_2^- étant donné le $\mu(I)$ grand par rapport aux $\mu(\text{Cl})$ (A :grand). Le moment quadrupolaire électrique Q de I est environ 10 fois plus grand que celui de Cl . Les effets quadrupolaires prennent une importance considérable avec I_2^- . C'est de ce dernier facteur que provient toute la complexité des spectres et qui les rend ininterprétables dès que l'on s'éloigne de $\theta = 0^\circ$ ($H_0 // [110]$ dans le cas de $\text{KI}(\text{Ti}^+)$).

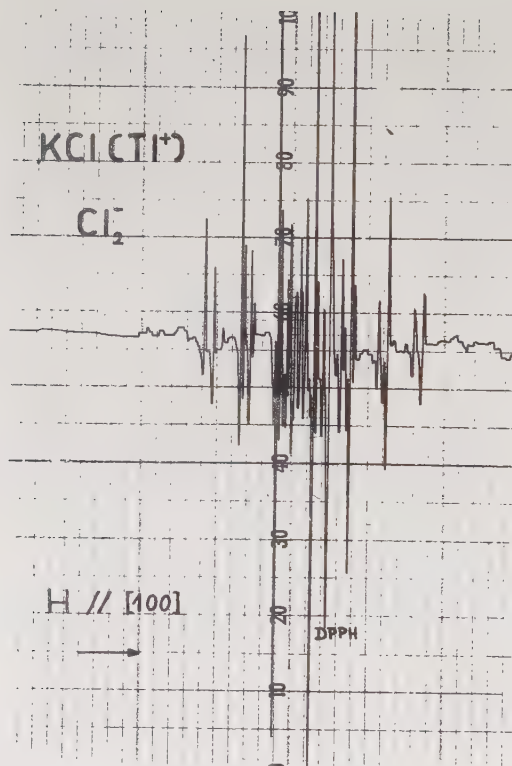


Fig. 19

Cl_2^- dans $\text{KCl}(\text{Tl}^+)$

irradié X (100 KV, 1,8 mA, 3h) et mesuré
en R.F.E. à la température de N_2 liquide.

$H_0 // [100]$

Lock-in $\tau = 1\text{s}$

$\gamma_m = 100\text{ kHz}$

$2H_m = 3\text{ Gauss}$

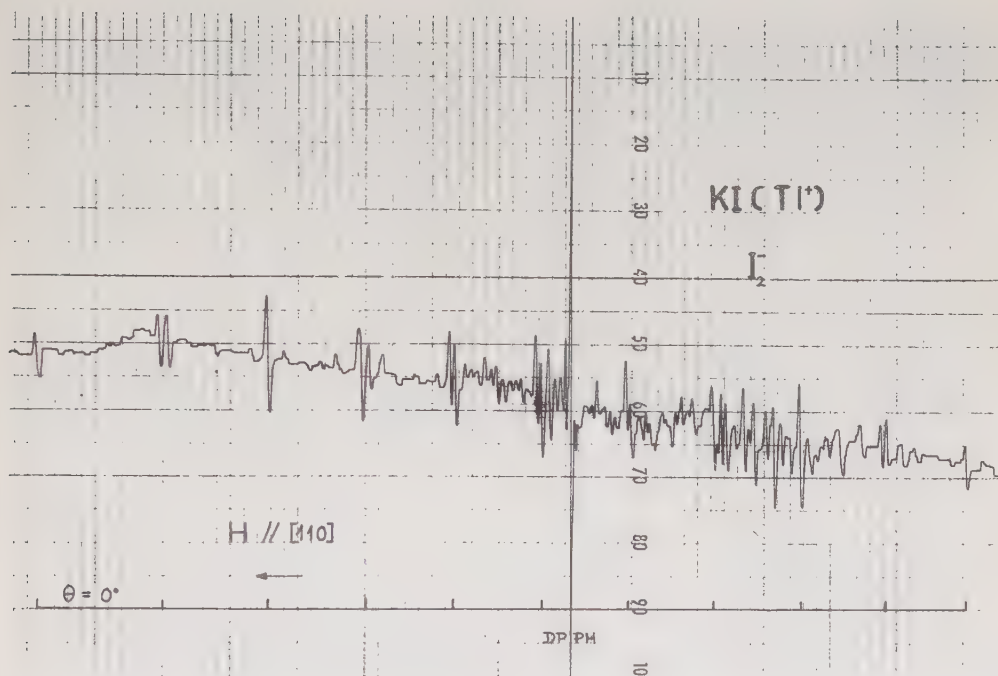


Fig. 20

 I_2' dans $KI(Tl)^+$

irradié X (140KV, 2 mA, 3 h) et mesuré
en R.P.M. à la température de N_2 liquide

 $H_0 // [110]$

Lock-in $\tau = 1s$

 $\nu_{mod} = 100 \text{ kHz}$
 $2 H_{mod} = 3 \text{ Gauss}$

T A B L E A U V

Isotopes	Abondance	Moment magnétique en μ_N	Spin I en $\hbar$	M. quadrupolaire électrique en $e \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
I^{127}	100 %	2,808	5/2	-0,79
Cl^{35}	75,4 %	0,82183	3/2	$-7,9 \cdot 10^{-2}$
Cl^{37}	24,6 %	0,68411	3/2	$-6,2 \cdot 10^{-2}$
tiré de Nuclear Data Sheets			Appendix 1	

6.2.2 Spectre de I_2^- dans $RbI(Tl^+)$.

Récemment, un travail sur l'orientation des V_K dans RbI a permis de déterminer $T_c = 125^\circ K$ (34). Nous avons été intéressés à mesurer les V_K dans ce cristal afin de comparer les résultats avec ceux de $KI(Tl^+)$. Pour $KI(Tl^+)$ nous savions que $T_c = 105^\circ K$ (30), ce qui nous plaçait dans des conditions expérimentales similaires. La figure 21 montre le spectre obtenu ; il est identique à celui de $KI(Tl^+)$. Ceci confirme le fait que l'état fondamental de I_2^- est indépendant des distances interréticulaires et du champ cristallin.

Le calcul simplifié des niveaux d'énergie (31) nous permet en tenant compte du "centre de gravité" des 11 groupes de raies de donner un ordre de grandeur du paramètre $A_{//}$ pour $RbI(Tl^+)$.

$$\overline{A_{//}} = 410 \pm 8 \text{ Gauss}$$

$$g_{//} = 1,889 \pm 0,003 \text{ (voir définition, (32))}$$

Résultats que nous comparons à ceux obtenus avec $KI(Tl^+)$:

$$\overline{A_{//}} = 398 \pm 12 \text{ Gauss}$$

$$g_{//} = 1,916 \pm 0,003$$

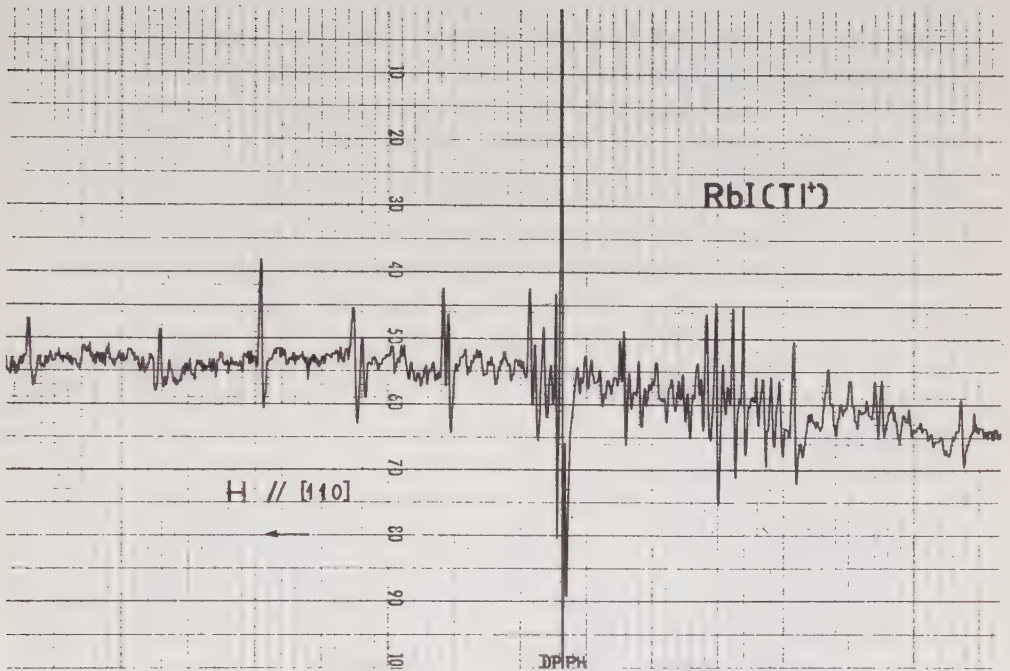


Fig. 21

I_2^- dans $RbI(Tl^+)$

préparé par nivellement par zone

irradié X (140 KV, 2 mA, 4 h) et mesuré

en R.P.E. à la température de N_2 liquide

$H_0 // [110]$ (or. par rotation de l'aimant)

Lock-in $\tau = 1s$

$\omega_m = 100 \text{ kHz}$

$2 H_m = 3 \text{ Gauss}$

6.2.3 Essais relatifs à $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$ et remarques sur la stabilité des V_K dans CsI .

Nous espérons mettre en évidence les V_K dans $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$. Ils sont suspectés être présents et participer aux phénomènes de luminescence étudiés depuis de nombreuses années dans notre institut. Un 1er pic de thermoluminescence a été mesuré à $T_{\text{max}} = 87^\circ\text{K}$ et attribué à la recombinaison des V_K migrant au voisinage des centres Z et se recombinant avec les électrons capturés par les associations ((20), page 47).

Pour mesurer dans les conditions de température les plus favorables nous avons modifié notre système de cavité afin d'irradier et de mesurer la résonance à 57°K (température de N_2 solide).

Le cristal de $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$ a été orienté par rayons X et poli selon des plans bien définis ((100) et (110)) afin d'assurer l'orientation $H_0 // [100]$ direction présumée des V_K dans CsI . Un échantillon de DPPH placé à côté du cristal contrôle le bon fonctionnement du spectromètre. Un thermocouple cuivre-constantan placé juste sous la cavité (à 1mm de l'échantillon) mesure la température à l'intérieur de l'enceinte de pyrex (voir fig 4); un autre thermocouple placé dans l'azote permet la mesure de la température du bain réfrigérant.

L'irradiation puis la mesure de RPE ont été tentées à 57°K et répétées à plusieurs reprises sans résultat.

Nous en concluons. A la température de 57°K , les V_K et par là nous entendons les trous auto-piégés stables avec relaxation du réseau ne sont pas décelables dans $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$. Le pic de thermoluminescence doit s'expliquer par la recombinaison d'un trou se trouvant dans un autre état que celui du V_K stabilisé avec un électron d'un centre Z .

- Stabilité des V_K -

Un critère de stabilité du V_K émis très récemment par R.B.Murray (35) permet d'évaluer la température critique des I_2^- dans différents iodures.

Il convient de calculer pour chaque cristal du type NaCl (c.f.c.) le rapport du diamètre D anionique par la distance entre deux anions susceptibles de former un V_K soit $\frac{a}{\sqrt{2}}$. On trouve $\frac{\sqrt{2} D}{a} = 0,952$ pour NaI, 0,872 pour KI et 0,840 pour RbI. Plus ce rapport est voisin de 1, plus le V_K a de la facilité à changer d'orientation, plus il est instable et moins la température critique est élevée. Pour les cristaux ci-dessus, l'expérience montre respectivement $T_c = 58^\circ\text{K}$, 105°K et 125°K . Par extension, nous appliquons ce critère au CsI (type CsCl (c.c.)) en formant le rapport $\frac{D}{a}$ conformément à la direction $[100]$ des V_K . On trouve $\frac{D}{a} = 0,965$, ce qui par extrapolation (voir fig 22) donne $T_c(\text{CsI}) = 50^\circ\text{K}$ environ. Ce critère ne saurait être une preuve en soi, mais il est une indication intéressante.

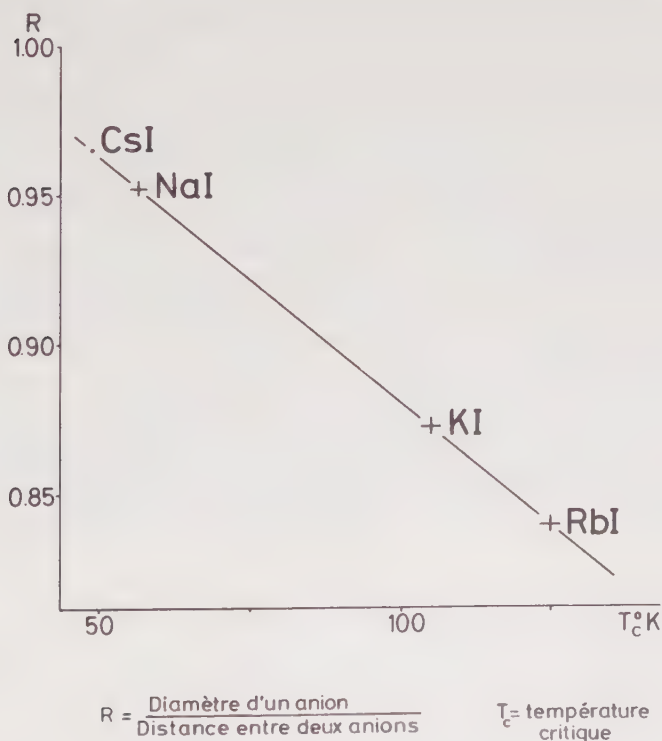


Fig.22

Mesures de $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$ aux très basses températures

Récemment, l'achat d'un dewar "Andonian" permettant selon le fabricant des mesures de 1°K à 300°K et d'un générateur adéquat pour alimenter le tube de rayons X "Philips" dans les meilleures conditions nous ont permis, après adaptation du système de cavité microonde, de tenter plusieurs essais de mesure aux températures voisines de la température de l'He liquide.

Les irradiations ont été pratiquées à 150 KV, 12 mA pendant une durée de 1 h à 1 h 30. Les mesures R.P.E. ont été effectuées aux mêmes températures que celles des irradiations. Trois mesures ont pu être faites à 23°K , 9°K et 18°K , le cristal étant orienté avec $\text{H}_0 // [100]$. Chaque fois nous avons détecté un signal. Dans certaines conditions de R.P.E. nous avons enregistré des spectres de SHF très complexes, comportant de nombreuses raies.

Ces spectres sont à attribuer à des trous par leur aspect semblable à celui des spectres de I_2^- obtenus dans KI et RbI. Un groupe de raies très serrées et d'amplitude relativement plus grande que celle des autres raies du spectre est localisé à l'endroit du spectre $\theta = 90^\circ$ de $\text{KI}(\text{Tl}^+)$. Il n'a pas été possible d'identifier le spectre $\theta = 0^\circ$ avec ses groupes de raies équidistants.

Par rapport aux mesures effectuées à 57°K , ce résultat est encourageant, nous affirmons qu'il y a présence de signal à 20°K . D'autres mesures seront nécessaires pour identifier l'orientation de ces centres et leur température de disparition.

Conclusions

L'étude par R.P.E. des ions Mn^{2+} et Eu^{2+} placés dans quelques halogénures d'alcalins nous a permis de préciser l'environnement cristallin des ions divalents. On a montré que les Mn^{2+} placés dans KI et CsI forment principalement des agrégats et que les trempes ne permettent pas d'isoler des associations lacunes cationiques-ions divalents dans ces cristaux comme c'est le cas dans $NaCl(Mn^{2+})$. Des mesures récentes de conductibilité ionique effectuées avec $KI(Mn^{2+})$ permettent de conclure qu'il n'y a pas formation d'association.

Nous avons introduit des ions Eu^{2+} de diamètre plus grand que celui des Mn^{2+} dans les mêmes cristaux. L'étude détaillée des spectres de R.P.E. a permis de conclure que les associations ions divalents-lacunes cationiques se forment en prépondérance dans $KI(Eu^{2+})$ fraîchement préparé par nivellement par zone. Nous avons constaté avec le même cristal mesuré par R.P.E. cinq mois plus tard que la migration des associations favorise la formation d'agrégats. La trempe du cristal à $120^{\circ}C$ env. permet de restaurer la situation primitive.

Les mesures de $CsI(Eu^{2+})$ en R.P.E. montrent que le 90% des Eu^{2+} forment des agrégats, le reste des Eu^{2+} sont présents sous forme d'associations.

En règle générale, nos constatations montrent qu'à la température ordinaire, pour un diamètre de l'ion impureté plus grand ou du même ordre de grandeur que le diamètre du cation, les associations sont détectables. Au contraire, si l'ion impureté est plus petit que le cation, les agrégats se forment en majorité.

L'importance des migrations des associations et l'accroissement de la concentration des associations par trempe suggèrent quelques interprétations. La reproductibilité des mesures de conductibilité ionique dans le domaine IV (21) paraît assurée par la dissolution des agrégats. D'autre part, nous sommes tentés de

mettre en parallèle l'augmentation de la structure hyperfine du spectre R.P.E. de Eu^{2+} et celle de l'intensité de la luminescence bleue de $\text{CsI} (\chi_1)$ puisque les deux phénomènes sont liés à l'accroissement de la concentration des associations par trempe des cristaux dotés.

L'irradiation X de $\text{KI} (\text{Eu}^{2+})$ à la température de N_2 liquide et la mesure du spectre R.P.E. à la même température montrent une diminution de l'intensité du spectre de structure hyperfine des Eu^{2+} associés aux lacunes cationiques. Pour interpréter ce résultat nous formulons l'hypothèse de la formation de centres Z. Un électron libéré par irradiation vient graviter autour d'une association -formation du centre Z du type Z_1 de Pick- et disparaît lors de la recombinaison radiative provoquée par le réchauffement du cristal reconstituant la situation de départ. Ce résultat est conforme aux hypothèses faites en luminescence (5). Quelques constatations permettent d'éliminer d'autres types de centres Z invoqués précédemment pour expliquer la capture de l'électron dans $\text{CsI} (\text{Sr}^{2+})$ (20).

Après avoir étudié les trappes à électrons, nous avons cherché à détecter les centres paramagnétiques liés aux trous créés par irradiation. Nous avons pu mettre en évidence les V_K ou trous auto-piégés dans $\text{KI} (\text{Tl}^+)$ (33) et dans $\text{RbI} (\text{Tl}^+)$. La comparaison des spectres permet de conclure à une influence très peu marquée du réseau cristallin et des cations proches voisins -comme cela a été démontré pour d'autres cristaux (31)-. Par contre, l'état excité des centres V_K semble nettement influencé par le réseau cristallin, comme un travail récent vient de le montrer (36).

Des mesures des V_K dans $\text{CsI} (\text{Tl}^+)$ à la température de 57°K dans des conditions d'irradiation X et de détection R.P.E. identiques à celles fixées pour $\text{KI} (\text{Tl}^+)$ et $\text{RbI} (\text{Tl}^+)$ n'ont conduit à aucun spectre. On peut en conclure que les centres V_K et plus précisément les trous auto-piégés stables avec relaxation du réseau, n'existent pas à cette température dans $\text{CsI} (\text{Tl}^+)$. Le pic de thermoluminescence à 87°K (20) doit s'expliquer par la recombinaison d'un trou se trouvant dans un autre état que celui des V_K stabilisés.

Des mesures récentes effectuées à des températures voisines de 20°K mettent en évidence des spectres complexes, semblables à ceux de I_2^- dans KI et RbI , mais encore non-identifiés.

Neuchâtel, le 10 janvier 1968

J. Pont

Remerciements

J'aimerais remercier très sincèrement le Professeur Jean Rossel, directeur de l'Institut de physique de Neuchâtel, promoteur de ce travail, de son appui et de son intérêt constants.

Je remercie chaleureusement MM. E.Saurer, E.Lambert et P.Debély qui dans le cadre de leur travail de diplôme effectué en R.P.E. ont été pour moi des aides précieux.

Mes vifs remerciements vont à M.Y.Ruedin dont la collaboration fructueuse a permis l'élaboration de la détection optique de la résonance paramagnétique électronique des états excités, méthode dont nous attendons beaucoup, et l'adaptation de notre spectromètre aux mesures effectuées à la température de l'hélium liquide.

Ma reconnaissance va également à mes anciens collègues, les Drs M.Aegerter, D.Ecklin, E.Gucker et à mes collègues actuels, MM. H.Lamatch, C.Nadler, R.Perrenoud et E.Saurer de la physique du solide avec lesquels j'ai eu maintes discussions fructueuses.

Les services techniques de l'institut méritent aussi mes compliments pour l'ingéniosité et la minutie apportées dans la construction et l'entretien de l'appareillage.

Ce travail a bénéficié de l'aide du fonds national pour la recherche scientifique.

Résumé

Les associations lacunes cationiques-ions divalents dans $\text{KI}(\text{Eu}^{2+})$ ont été observées et étudiées. Les agrégats de Mn^{2+} se forment en prépondérance dans $\text{KI}(\text{Mn}^{2+})$ et $\text{CsI}(\text{Mn}^{2+})$. L'observation du spectre de structure hyperfine d'un cristal de $\text{KI}(\text{Eu}^{2+})$ irradié par rayons X suggère la formation de centres Z. Les trous autopiégés I_2^- sont observés et étudiés dans $\text{KI}(\text{Tl}^+)$ et $\text{RbI}(\text{Tl}^+)$ à 77°K . Des mesures effectuées avec $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$ à 57°K et aux températures voisines de la température de He liquide permettent quelques remarques sur la stabilité des trous dans ce cristal. Nos résultats sont comparés aux résultats obtenus par l'observation de la luminescence et de la conductibilité ionique.

Summary

The complexes formed by the association of a cationic vacancy and a divalent ion in $\text{KI}(\text{Eu}^{2+})$ have been observed and studied. The Mn^{2+} ion aggregates are predominant in $\text{KI}(\text{Mn}^{2+})$ and $\text{CsI}(\text{Mn}^{2+})$. The observation of the hyperfine structure spectrum in X-ray irradiated $\text{KI}(\text{Eu}^{2+})$ suggests the formation of Z centers. The I_2^- self trapped holes have also been observed and studied in $\text{KI}(\text{Tl}^+)$ and $\text{RbI}(\text{Tl}^+)$ at 77°K . Measurements made with $\text{CsI}(\text{Tl}^+)$ at 57°K and at temperatures near the He liquid temperature allowed the observation of the hole stability in this crystal. Our results were compared with measurements obtained from luminescence and ionic conductivity.

Références bibliographiques

- (1) H.Besson, D.Chauvy et J.Rossel Hel.Phys.Acta 35, 211, (1962)
- (2) F.Porret, E.Saurer et J.Rossel Hel.Phys.Acta 37, 632, (1964)
- (3) G.D.Watkins Phys.Rev. 113, 79, (1959)
- (4) F.Porret et E.Lambert Hel.Phys.Acta 40, 264, (1967)
- (5) M.Aegerter, E.Gucker, R.Heubi et J.Rossel Int. Symposium on Luminescence, Munich 1965, Ed. Riel et Kallmann -1966 -
- (6) D.J.E. Ingram -Free Radicals-1958-Butterworths Sc.Pub.-London-
- (7) W.Low - Paramagnetic Resonance in Solids - Solid State Phys. Suppl. 2- Academic Press - London - 1960
- (8) G.E.Pake - Paramagnetic Resonance - Benjamin - New York (1962)
- (9) S.A.Al'Tschuler - Electron Paramagnetic Res.- Academic Press-London (1964)
- (10) G.Feher Bell System Technical Journal 36, 2, 449 (1957)
- (11) H.A.Buckmaster, J.C.Dering Canadian Journal of Phys. 43, 1088, (1965)
- (12) F.Porret, travail de diplôme, fév. 1963
- (13) J.P.Gordon Rev. of Scientif. Inst. 32, 658, (1961)
- (14) P.F.Chester et al Rev. of Scien.Instr. 30, 12, 1127 (1959)
- (15) D.Ecklin Hel. Chimica Acta 50, 1107-1119 (1967)
- (16) R.Röhrig Phys. Letters 16, (1), 20 (1965)
- (17) R.Lacroix Hel. Phys. Acta 30, 374-394 (1957)
- (18) M.T.Hutchings Solid State Physics 16, 227-273, Ed.F.Seitz, Academic Press, New York London (1964)
- (19) M.Aegerter, A.Hoffmann, J.Rossel Hel.Phys.Acta 37, 667, (1967)
- (20) M.Aegerter Thèse - Bull.Soc.Neuchât.Sci.Natur. 90, (1967)
- (21) D.Ecklin, C.Nadler, J.Rossel Hel.Phys.Acta 37, 692 (1964)
- (22) S.C.Jain, S.L.Dahake Indian J.of Pure and Appl.Phys.2, 71 (1964)
- (23) H.Pick Ann. Physik 35, 73 (1939) ; Zeits.für Phys. 114, 127, (1939)
- (24) A.B.Lidiard Journ. of Appli.Physik Suppl. 33, 414 (1962)
- (25) F.Seitz Phys. Rev. 83, 134 (1951)

- (26) J.C.Bushnell Uni. Illinois Thèse (1964)
- (27) P.Avakian A.Smakula Phys.Rev. 120, 2007 (1960)
- (28) H.Rabin, J.H.Schulmann Phys. Rev. 125, 1584 (1962)
- (29) H.Seidel H.C.Wolf Phys. Stat.Soli. 11, 3 (1965)
- (30) C.J.Delbecq, B.Smaller and P.H.Yuster Phys.Rev. 111, 1235, (1958)
- (31) T.G.Castner and W.Känzig J.Phys.Chem.Solids 3, 178, (1957)
- (32) E.Boesman et D.Schoemaker J.of Chemical Physics 37, 671, (1962)
- (33) E.Boesman thèse, Université de Gand, (1962) (non-publiée)
- (34) R.B.Murray and F.J.Keller Phys.Rev. 153, 993 (1967)
- (35) R.B.Murray "The scintillation process in nonactivated
alkali halides" Intern.Symposium on Luminescence Sept. 1965
Munich, Ed. Riel et Kallmann (1966) Munich
- (36) E.Gucker - Thèse - Université de Neuchâtel - 1967

Curriculum Vitae

Je suis né le 21 octobre 1938 à St-Aubin (Neuchâtel) et suis originaire de Fresens (Neuchâtel).

Après avoir suivi les classes primaires et secondaires à St-Aubin, je suis entré au Gymnase Cantonal de Neuchâtel où j'ai obtenu le baccalauréat ès sciences et le certificat de Maturité type C, en 1957. Dès cette année, j'ai poursuivi mes études à l'Université de Neuchâtel où j'ai obtenu le diplôme de physicien en février 1963. Dès cette date, j'ai travaillé comme assistant du Professeur J. Rossel à l'Institut de physique de Neuchâtel, sous sa direction, j'ai entrepris des recherches en physique du solide qui ont abouti à ce travail de thèse.

